



# NMR-Studien an schwerioneninduzierten Strahlenschäden in Fluoridkristallen

Vom Fachbereich Physik der Technischen Universität  
Darmstadt

zur Erlangung des Grades  
eines Doktors der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.)

genehmigte Dissertation von  
M.Sc. Michael Ditter  
aus  
Erbach im Odenwald

Darmstadt 2019  
D17

Referent: Prof. Dr. Franz Fajara  
Koreferent: Prof. Dr. Christina Trautmann

Tag der Einreichung: 12.11.2019

Tag der mündlichen Prüfung: 12.02.2020

Bitte zitieren Sie dieses Dokument als:  
URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-114517  
URL: <https://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/id/eprint/11451>

Dieses Dokument wird bereitgestellt von tuprints, E-Publishing-Service der TU Darmstadt  
<http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de>  
[tuprints@ulb.tu-darmstadt.de](mailto:tuprints@ulb.tu-darmstadt.de)

Veröffentlicht unter CC BY-SA 4.0 International  
<http://creativecommons.org/licenses/>

# Eigenständigkeitserklärung

Erklärung zur Dissertation  
gemäß §9 Promotionsordnung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Dissertation selbstständig angefertigt und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe. Alle wörtlichen und paraphrasierten Zitate wurden angemessen kenntlich gemacht. Die Arbeit hat bisher noch nicht zu Prüfungszwecken gedient.

Datum und Unterschrift

*Es gewährt dem Menschen Freude, wahrhaft menschlich zu handeln. Wahrhaft menschlich aber ist das Wohlwollen gegen seinesgleichen, Verachtung der Sinnenreize, Unterscheidung bestechender Vorstellungen, Betrachtung der Allnatur und ihrer Wirkungen.*

*Die im Menschen herrschende Vernunft ist es, die sich selbst weckt und lenkt und zu dem macht, was sie ist und sein will, und jedem Vorfall das Aussehen verleiht, das er in ihren Augen haben soll.*

Marcus Aurelius Antoninus  
Selbstbetrachtungen: 8.26 und 6.8

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Preface</b>	<b>4</b>
1.1	NMR studies on heavy ion induced radiation damage in fluoride crystals . . . . .	4
<b>2</b>	<b>Einleitung</b>	<b>5</b>
<b>3</b>	<b>Grundlagen</b>	<b>6</b>
3.1	Kernspinresonanz . . . . .	6
3.1.1	Grundlagen der NMR . . . . .	6
3.1.2	Relaxation . . . . .	8
3.2	Frühere Arbeiten mit NMR als primärer Methode . . . . .	9
3.3	Untersuchte Systeme . . . . .	10
3.3.1	Lithiumfluorid . . . . .	10
3.3.2	Andere Fluoridkristalle . . . . .	11
3.4	Strahlenschäden in Alkalihalogenidkristallen . . . . .	11
3.4.1	Defekttypen . . . . .	12
3.4.2	Bestrahlung . . . . .	14
3.4.3	Energieübertrag an das Target . . . . .	14
3.4.4	Defektstruktur in LiF nach Schwerionenbeschuß . . . . .	15
3.4.5	Offene Fragen beim Stand der Forschung . . . . .	18
3.4.6	Defektstruktur in anderen Fluoriden . . . . .	18
3.4.7	Berechnung von Eindringtiefe und Energieverlust . . . . .	20
3.4.8	Berechnung der absorbierten Dosis . . . . .	20
3.5	Magnetische Resonanz an strahlengeschädigten ionischen Kristallen . . . . .	20
3.5.1	Relaxation an paramagnetischen Zentren . . . . .	21
3.5.2	Verwendete Methoden . . . . .	26
3.5.3	Eingesetzte Spektrometer . . . . .	31
3.6	Ergänzende Analyseverfahren . . . . .	32
3.6.1	Optische Absorptionsspektroskopie . . . . .	32
3.6.2	Small Angle X-ray Scattering (SAXS) . . . . .	33
<b>4</b>	<b>Resultate</b>	<b>34</b>
4.1	Ortsaufgelöste Relaxometrie . . . . .	34
4.1.1	SIS Proben . . . . .	34
4.1.2	Übergangsbereich . . . . .	36
4.1.3	Strahlenschäden jenseits der Ioneneindringtiefe . . . . .	41
4.1.4	Messungen der Spin-Spin Relaxationszeit $T_2$ . . . . .	50
4.2	Strukturaufklärung mittels Field-Cycling NMR . . . . .	52
4.2.1	FC Messung durch Th. Klempt . . . . .	52

4.2.2	Messungen der Spin-Gitter-Relaxations-Dispersion . . . . .	53
4.2.3	Unbestrahltes LiF . . . . .	53
4.2.4	Direkt bestrahlter Bereich . . . . .	56
4.2.5	Indirekt bestrahlter Bereich . . . . .	60
4.2.6	Simulationsrechnungen . . . . .	68
4.2.7	Temperaturabhängige Messungen . . . . .	73
4.2.8	Fazit . . . . .	73
4.3	Ortsaufgelöste Annealing Experimente . . . . .	75
4.3.1	Experimentelles . . . . .	75
4.3.2	Ergebnisse . . . . .	76
4.3.3	Fazit . . . . .	81
4.4	Aufklärung von Radiolyseprodukten mittels Magnetresonanzspektroskopie . . . . .	81
4.4.1	Molekulares Fluor - $^{19}\text{F}$ Spektroskopie . . . . .	82
4.4.2	Metallisches Lithium . . . . .	87
4.4.3	Fazit . . . . .	89
<b>5</b>	<b>Andere Fluoridkristalle</b>	<b>91</b>
5.1	Vergleich mit LiF . . . . .	91
5.2	Schäden durch Sekundärstrahlung . . . . .	92
5.3	Spektroskopie . . . . .	93
5.4	Fazit . . . . .	93
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung und Fazit</b>	<b>97</b>
6.1	Zusammenfassung der Ergebnisse . . . . .	97
6.2	Vergleich der NMR mit alternativen Methoden . . . . .	98
6.2.1	Fazit . . . . .	98
6.3	Ausblick . . . . .	99
6.3.1	Ortsaufgelöste Relaxometrie . . . . .	99
6.3.2	Verbesserung des 1D-Microimaging Aufbaus . . . . .	99
6.3.3	FC Relaxometrie . . . . .	99
6.3.4	Radiolyse . . . . .	100
6.3.5	Flussabhängige Serien und unreine Kristalle . . . . .	100
<b>7</b>	<b>English Summary</b>	<b>101</b>
7.1	Spatially Resolved Relaxometry . . . . .	101
7.2	Field-Cycling NMR . . . . .	102
7.3	Annealing Experiments . . . . .	102
7.4	Radiolysis . . . . .	102
7.5	Other Crystals . . . . .	103
7.6	Danksagung . . . . .	104
<b>A</b>	<b>Übersicht aller im Projekt untersuchten Proben</b>	<b>111</b>
A.1	T <sub>1</sub> in unbestrahlten LiF Kristallen . . . . .	111
A.2	Untersuchte Proben . . . . .	112
<b>B</b>	<b>Der aufgehende Besen</b>	<b>115</b>

<b>C</b>	<b>Messreihen</b>	<b>117</b>
C.1	LiF . . . . .	117
C.1.1	Magnex-Gradientenmagnet, 3.8 T . . . . .	117
C.1.2	Elektronisches Field-Cycling . . . . .	118
C.1.3	T <sub>2</sub> Messungen . . . . .	118
C.1.4	Spektroskopie <sup>19</sup> F . . . . .	118
C.1.5	Spektroskopie <sup>7</sup> Li . . . . .	119
C.1.6	Annealing Experimente . . . . .	119
C.1.7	Optische Spektroskopie . . . . .	120
C.1.8	EPR . . . . .	120
C.1.9	SAXS LiF . . . . .	120
C.2	Andere Kristalle . . . . .	120
C.2.1	Ortsaufgelöste Messungen . . . . .	120
C.2.2	Annealing Experimente . . . . .	121
C.2.3	Spektren Lena . . . . .	121
<b>D</b>	<b>Lebenslauf</b>	<b>122</b>

# Kapitel 1

## Preface

### 1.1 NMR studies on heavy ion induced radiation damage in fluoride crystals

Most likely this thesis is the final conclusion of a research project that started back in 2007, when my predecessor Holger Stork applied an then newly developed spatially resolved NMR technique for the analysis of heavy ion induced radiation damage [1], [2]. Due to the promising results these experiments were quickly expanded. In the past NMR was only used infrequently for this kind of research, thus it was decided to use the opportunity to explore and show the capabilities of modern magnetic resonance techniques and contribute to answer some of the open questions left.

Except my own and Holger Storks PhD theses [1], as well as some aspects of Beatrice Schuster's dissertation [3] a greater number of students contributed to the project through Master [4], [5], [6], or Bachelor theses [2], [7], [8], [9], [10] as well as one Staatsexamen [11] and a mini research project [12].

The thesis is mainly written in German, as it was customary in our group. However, beyond the English summary below, chapter 7, the most important results were also recently published in an English language article [13].



# Kapitel 2

## Einleitung

Einer der Schwerpunkte der Forschung in der AG Fujara war die ständige methodische Weiterentwicklung der NMR, und hier besonders der Field-Cycling Relaxometrie, um deren Leistungsfähigkeit weiter zu steigern und neue Anwendungsfelder zu erschließen. In diesem Rahmen wurde 2007 mit den Arbeiten von Holger Stork [1] und Annika Hamburger [2] begonnen, diese für die Analyse von Strahlenschäden in ionischen Kristallen einzusetzen. Hierzu entwickelte sich eine bis zum Ende der AG Fujara anhaltende Kooperation mit der Materialforschungsgruppe am GSI Helmholtzzentrum für Schwerionenforschung in Wixhausen. In den Jahren von 2009 bis 2012 wurde das Projekt durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) unter der Nummer FU 308/12: *Ortsaufgelöste NMR-Studien an schwerioneninduzierten Strahlenschäden in Fluoridkristallen* gefördert.

Mit der vorliegenden Dissertation steht dieses langjährige Forschungsvorhaben in der AG Fujara nun vor seinem Abschluss. Letztlich umfasste es außer meiner eigenen auch die Doktorarbeit meines direkten Vorgängers Dr. Holger Stork [1] sowie einen Teilaspekt von Dr. Beatrice Schusters Dissertation [3]. Nach meiner eigenen Masterthesis [4] und der Miniforschung [12] und Bachelorarbeit [2] von Annika Hamburger waren im Laufe des Projektes weitere Teile auf von mir betreute vier Bachelor- ([7],[8],[9],[10]), eine Staatsexamens- [11] sowie zwei Masterarbeiten ([5] und [6]) ausgelagert worden.

Während der Schwerpunkt von Holger Storks Dissertation auf der Einführung und Beschreibung des von ihm und Achim Gädke entwickelten NMR Mikrobildgebungsverfahrens lag, hatte diese Arbeit das Ziel nicht nur, deren volles Potential für die Analyse von Strahlenschäden, in Verbindung mit der Anwendung ergänzender Magnetresonanz Methoden, zu erkunden, sondern vor allem die Eignung der Field-Cycling NMR als ein Werkzeug zur Aufklärung der Defektverteilung zu untersuchen.

Ich habe versucht, alle Kapitel für mit der Materie vertraute zukünftige Leser weitestgehend unabhängig voneinander verständlich zu schreiben, um diesen die Arbeit zu erleichtern und ihren Nutzen zu erhöhen. Das erste Kapitel gibt somit eine allgemeine Einführung in den bisherigen Stand der Forschung und die theoretischen und experimentellen Grundlagen der verwendeten Methoden, während deren weiterführende Behandlung den jeweiligen Einzelkapiteln vorbehalten bleibt.

# Kapitel 3

## Grundlagen

### 3.1 Kernspinresonanz

#### 3.1.1 Grundlagen der NMR

Grundlage dieser Arbeit ist die Anwendung von auf Magnetischer Kernspinresonanz, geläufig abgekürzt als NMR<sup>1</sup>, basierenden Methoden auf Fragestellungen der Materialforschung. Die Grundprinzipien der NMR sollen hier kurz zusammengefasst wiedergeben werden. Falls nötig, werden die Hintergründe einzelner von mir verwendeter Methoden im Laufe der Arbeit näher erläutert. Für eine ausführlichere Einführung sei etwa auf [14] verwiesen, eine gute grundlegende Einführung in die technischen Prinzipien der Puls NMR bietet [15].

Die quantenmechanische Größe des Spins  $\vec{S}$  ist eine intrinsische Eigenschaft von Elementarteilchen. Anschaulich betrachtet kann sie als eine Art Eigendrehimpuls aufgefasst werden. Bosonen haben dabei ganz-, Fermionen halbzahlige Spins. Bei zusammengesetzten Partikeln addieren sich die einzelnen Spins nach folgendem Prinzip:

$$S_3 = \begin{cases} |S_1 - S_2| \\ |S_1 - S_2| + 1 \\ \dots \\ |S_1 + S_2| \end{cases} \quad (3.1)$$

Die einzelnen Stufen sind somit jeweils um 1 verschieden, ein aus zwei Spin  $\frac{1}{2}$  Teilchen gebildetes Partikel kann entweder einen Spin von 0 oder 1 haben. Unter normalen Umständen ergeben sich die Spins bei Neutronen und Protonen aus denen der Quarks, so daß beide Teilchen einen Spin von  $\frac{1}{2}$  haben.

Der Spin der Kerne der einzelnen Elemente und deren Isotope wird in der Regel mit der Quantenzahl  $I$  bezeichnet. Die möglichen Werte ergeben sich gemäß der Anzahl der Protonen und Neutronen im Kern nach der in Gl. 3.1 dargestellten Regel. Außer unter exotischen, für die NMR nicht relevanten Bedingungen liegt jedoch nur der energetisch günstigste so genannte Grundzustand vor, sodaß der Kernspin eines Isotops als feste empirische Größe angesehen werden kann. Der Kernspin kann sowohl Null, ganz- oder auch halbzahlig sein.

Das magnetische Moment  $\vec{\mu}$  eines Kern und dessen Spin sind über Gl. 3.2 miteinander verknüpft.

$$\vec{\mu} = \gamma \cdot \hbar \cdot \vec{I} \quad (3.2)$$

---

<sup>1</sup>Nuclear Magnetic Resonance

Der Faktor  $\gamma$  wird dabei als gyromagnetisches Verhältnis bezeichnet. In einem äußeren Magnetfeld  $\vec{B}_0$  besitzt der Kern durch seinen Spin zusätzliche eine Energie  $E_{mag}$  gemäß Gl. 3.3:

$$E_{mag} = \vec{\mu} \cdot \vec{B}_0 \quad (3.3)$$

$$= \gamma \cdot \hbar \cdot \vec{I} \cdot \vec{B}_0 \quad (3.4)$$

In unserem Fall zeigt  $\vec{B}_0$  in die z-Richtung, was von jetzt an im Rest dieser Arbeit als gegeben vorausgesetzt wird.

Aufgrund der Zeeman Wechselwirkung zwischen Kernspin und einem äußeren Magnetfeld spaltet sich die Energie des Spins in  $(2I+1)$  Unterniveaus auf, deren Energie sich wie folgt berechnen lässt:

$$E_m = -m \cdot \hbar \cdot \gamma \cdot B_0 \quad (3.5)$$

Die Quantenzahl  $m$  kann dabei folgende Werte annehmen:  $m = -I, -I+1, \dots, I$ . Bei einem Kern mit Spin  $\frac{1}{2}$  sind zwei Energieniveaus und somit auch zwei mögliche Werte von  $\mu_z$  zulässig, die z-Komponente ist parallel oder, energetisch ungünstiger, antiparallel zu  $\vec{B}_0$  ausgerichtet. Die Differenz der einzelnen Energieniveaus ist im Normalfall klein gegenüber der thermischen Energie, so dass diese nur geringfügig, einer relativen Besetzungsdifferenz von etwa 10 ppm entsprechend, ungleichmäßig besetzt sind. Dieses Ungleichgewicht ist jedoch hinreichend groß, um detektierbar zu sein und bildet die Grundlage sämtlicher hier eingesetzter NMR Methoden.

Aus der makroskopischen Summe über alle Momente einer Probe ergibt sich eine durch diese ungleiche Besetzung nicht verschwindende Magnetisierung  $\vec{M}_0$ .

$$\vec{M} = \sum_i \frac{\vec{\mu}_i}{V} \quad (3.6)$$

Verkippt um den Winkel  $\theta$  zur z-Achse präzediert das magnetische Moment  $\vec{\mu}$  um diese mit der sogenannten Larmorfrequenz  $\omega_0$ .

$$\vec{\omega} = \gamma \vec{B}_0 \quad (3.7)$$

Setzt man die Gleichung für die Larmorfrequenz in 3.5 ein, so sieht man, dass für einen Spin  $\frac{1}{2}$  Kern die Differenz beider Energieniveaus der Larmorfrequenz entspricht:

$$\Delta E = \hbar \cdot \omega_0 \quad (3.8)$$

Die x- und y-Komponenten von  $\vec{\mu}$  sind normalerweise, über die gesamte Probe gemittelt, gleichverteilt um die z-Achse, sodass die Gleichgewichtsmagnetisierung  $\vec{M}_0$  parallel zu  $\vec{B}_0$  in die z-Richtung zeigt. In guter Näherung lässt sich diese mit dem Curie Gesetz berechnen als:

$$\vec{M}_0 = \frac{n\gamma^2\hbar^2 I(I+1)}{3k_B T} \vec{B}_0 \quad (3.9)$$

Dabei ist  $n$  die Spindichte. Diese Gleichgewichtsmagnetisierung stellt sich jedoch nicht sofort ein, sondern wird erst nach einer gewissen Zeit erreicht. Diese ist durch die Größen  $T_1$  und  $T_2$  charakterisiert, welche material- und umgebungsabhängig sind. Die zeitliche Änderung der Magnetisierung wird durch die von Bloch ursprünglich rein phänomenologisch eingeführten Gleichungen beschrieben:

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma \vec{M} \times \vec{B} - \frac{1}{T_2} \begin{pmatrix} M_x \\ M_y \\ 0 \end{pmatrix} - \frac{1}{T_1} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ M_z - M_0 \end{pmatrix} \quad (3.10)$$

Bringt man eine zuvor nicht magnetisierte Probe in ein B-Feld, so ergibt sich unter Berücksichtigung dieser Randbedingung folgende Lösung der Bloch'schen Gleichungen:

$$M_x(t) = M_0 \cdot \sin(\omega \cdot t) \exp\left(\frac{-t}{T_2}\right) \quad (3.11)$$

$$M_y(t) = -M_0 \cdot \cos(\omega \cdot t) \exp\left(\frac{-t}{T_2}\right) \quad (3.12)$$

$$M_z(t) = M_0 \cdot (1 - \exp\left(\frac{-t}{T_1}\right)) \quad (3.13)$$

Real kann bei Systemen mit mehreren Spins der Aufbau der Magnetisierung von dieser ideal exponentiellen Form abweichen.

Um NMR Experimente durchführen zu können, ist es notwendig, die Magnetisierung zu manipulieren und letztlich zu detektieren. Dies wird durch die Einstrahlung eines sich mit der Larmorfrequenz resonant zeitlich ändernden magnetischem Feldes  $\vec{B}_1$  bewerkstelligt, welches senkrecht auf  $\vec{B}_0$  steht. Dazu wird die Probe mit einer geeignet ausgerichteten Spule umgeben. Im System der um  $\vec{B}_0$  präzedierenden Spins (rotierendes Koordinatensystem) ist  $\vec{B}_1$  ortsfest, die magnetischen Momente beginnen auch um dieses Feld zu präzedieren. Je nach Dauer der Einstrahlung von  $\vec{B}_1$  können die einzelnen Vektoren und somit die komplette Magnetisierung um beliebige Winkel  $\alpha$  gedreht werden.

$$\alpha = t_P \cdot \gamma \cdot B_1 \quad (3.14)$$

Durch einen  $\frac{\pi}{2}$ -Puls wird die Magnetisierung  $\vec{M}_0$  in die x-y-Ebene gekippt. Da dort die einzelnen Momente weiter um die z-Achse präzedieren, dreht sich nun auch  $\vec{M}_0$  um diese, sodaß in der NMR-Spule durch das dadurch entstehende sich zeitlich mit der Frequenz  $\omega$  ändernde B-Feld eine Spannung  $U_{ind}$  induziert wird. Gemäß Gl. 3.11 und 3.12 zerfällt die x- und y-Komponente der Magnetisierung exponentiell, das Signal wird im gleichen Maße schwächer. Ein solches Signal wird als FID<sup>2</sup> bezeichnet. In einem gepulst arbeitenden NMR Spektrometer wird die induzierte Spannung  $U_{ind}$  mittels Quadraturdetektion<sup>3</sup> aufgenommen und daraus die zu ermittelnden Größen bestimmt.

### 3.1.2 Relaxation

NMR Relaxometrie wurde von mir als wichtigste Analysemethode angewandt. Die für diese Arbeit entscheidende Relaxation an paramagnetischen Zentren wird unten in Kapitel 3.23 detailliert behandelt. Zum Verständnis ist es jedoch notwendig, mit den allgemeinen Relaxationsprozessen der Kernspins vertraut zu sein, welche hier kurz erläutert werden sollen. Für eine ausführlichere Behandlung der Relaxationstheorie sei allgemein auf [14], Kapitel 20 verwiesen.

Allgemein wird mit dem Begriff Relaxation die (Wieder-)Herstellung eines von äußeren Bedingungen abhängigen Gleichgewichtszustandes, nachdem sich dieser geändert oder auf andere Weise ein Ungleichgewicht erzeugt wurde, bezeichnet. Im Falle der NMR ist es der Aufbau der Gleichgewichtsmagnetisierung  $M_0$ , welche durch Gl. 3.9 gegeben ist. Wie aus den Bloch Gleichungen ersichtlich ist, gibt es generell zwei Größen, anhand derer sich der zeitliche Ablauf dieses Prozesses charakterisieren lässt: Zum einem die Spin-Gitter Relaxationszeit  $T_1$ , auch als longitudinale Relaxationszeit bezeichnet, die den Aufbau der  $M_z$  Komponente durch Wechselwirkung mit der Umgebung der Spins, aus historischen Gründen genannt, beschreibt. Das Gitter dient hier als für die Spins unerschöpfliches Wärmereservoir. Zum anderem die Spin-Spin Relaxationszeit  $T_2$ ,

<sup>2</sup>Free Induction Decay

<sup>3</sup>Quadraturdetektion wird sehr anschaulich in [15] behandelt.

auch Transversale Relaxationszeit genannt. Sie beschreibt den Zerfall der x- und y-Komponente der Magnetisierung, praktisch den Verlust an Kohärenz der Spins, durch Interaktion der Kernspins untereinander. Für die NMR Relaxometrie ist primär die Spin-Gitter Relaxation von Interesse. In dieser Arbeit wird in vielen Graphen und im begleitenden Text anstatt der Relaxationszeit  $T_1$  auch deren Kehrwert  $T_1^{-1}$ , die Spin-Gitter-Relaxationsrate, verwendet.

Wie im vorigen Abschnitt gezeigt wurde, ist der Aufbau der Gleichgewichtsmagnetisierung mit einem Übergang zwischen durch die Zeeman Aufspaltung erzeugten Energieniveaus verbunden. Dieser Übergang kann spontan oder stimuliert durch ein Photon erfolgen. Dazu muß dessen Energie der Differenz beider Energieniveaus entsprechen, gemäß Gl. 3.8 somit seine Frequenz im Bereich der Larmorfrequenz  $\omega_0$  liegen. Die Wahrscheinlichkeit für spontane Übergänge ist unter Normalbedingungen vernachlässigbar, sodaß man bei der Spin Gitter Relaxation ausschließlich von stimulierter Emission ausgehen kann. Die Photonen entstammen lokalen Fluktuationen des B-Feldes am Ort des Spins, welche hauptsächlich durch die thermische Bewegung von Molekülen und Atomen relativ zu  $B_0$  hervorgerufen werden. Bei ihrer Entstehung ist für Spin  $\frac{1}{2}$  Teilchen primär die Dipol-Dipol Wechselwirkung mit Elektronen, sekundär auch mit anderen Kernspins dominant, auch kann die Anisotropie der Chemischen Verschiebung<sup>4</sup> und als kleinster Faktor auch die Spin Rotation eine Rolle spielen. Für  $I > \frac{1}{2}$  dominiert meist die Quadrupol Wechselwirkung gegenüber den eben genannten Faktoren.

Die theoretische Behandlung erfolgt mit Hilfe der Störungstheorie. Für das Beispiel der Dipol-Dipol Wechselwirkung wird der Hamiltonoperator in zwei Teile aufgespalten, den konstanten Anteil des ungestörten Spins und einen weiteren, zeitabhängigen, diese Wechselwirkung beschreibenden Teil.

$$H(t) = H_0 + H_D(t) \quad (3.15)$$

Ein Maß für die Änderungsrate der fluktuierenden Feldkomponente, liefert die Autokorrelationsfunktion  $G(\tau)$ , welche allgemein definiert ist als:

$$G(\tau) = \langle B_x(t)B_x(t + \tau) \rangle \neq 0 \quad (3.16)$$

Die Korrelationszeit  $\tau$  ist eine wichtige, die Dynamik des Systems beschreibende, Größe und abhängig von äußeren Parametern wie der Temperatur und der die Feldfluktuationen hervorrufenden Bewegungsprozesse. Sie ist maßgeblich für die Spin Gitter Relaxationszeit  $T_1$ .

Im Normalfall wird NMR Relaxometrie verwendet, um solche (molekularen) Dynamiken zu studieren. Bei Ionenkristallen wie Lithiumfluorid liegt jedoch ein sehr starres Gitter vor, molekulare Bewegungsvorgänge beeinflussen die Spin Gitter Relaxation deshalb weit weniger. Schon bei kleinsten Konzentrationen dominiert die in Abschnitt 3.23 beschriebene Relaxation an paramagnetischen Verunreinigungen oder Defekten, welche ihre Magnetisierung sehr schnell mit dem Gitter austauschen, gegenüber den hier beschriebenen Mechanismen.

## 3.2 Frühere Arbeiten mit NMR als primärer Methode

Kernresonanz Spektroskopie wurde bereits seit der zweiten Hälfte der 1950er Jahre zur Analyse von Strahlenschäden in Fluoridkristallen verwendet. Hervorzuheben sind hier die Arbeiten der Gruppe um P. J. Bray, welche hauptsächlich an mit Neutronen bestrahltem LiF sowohl NMR [16] als auch ESR<sup>5</sup> [17] Experimente durchführte. Methode war jeweils die CW-Spektroskopie<sup>6</sup>.

---

<sup>4</sup>Besonders bei hohen Feldern

<sup>5</sup>Elektronen Spin Resonanz

<sup>6</sup>Continuous Wave, anders als bei gepulst arbeitenden Spektrometern wird kontinuierlich RF-Strahlung mit einer festen Frequenz eingestrahlt und währenddessen das Magnetfeld  $B_0$  variiert. Stimmen die eingestrahlte Frequenz und die Larmorfrequenz überein ist die Absorption maximal. Somit kann ebenso ein Spektrum aufgezeichnet werden.

Mit dem Abflachen des Interesses an dieser Fragestellung seit dem Beginn der 1970er Jahre erfolgte auch eine Einschränkung auf wenige breit genutzte, direkte Ergebnisse liefernde Methoden, wie vor allem der Optischen Absorptionsspektroskopie. Insbesondere das Potential der mittlerweile verfügbaren gepulsten NMR wurde somit nur selten genutzt. Zu den umfangreichsten und neuesten Arbeiten dieser Art gehören die Dissertationen von Thomas Klempt [18] und meines direkten Vorgängers Holger Stork [1].

Im Gebiet der ESR sind die noch öfters zitierten Studien der Gruppe um Beuneu zu nennen [19], [20].

Thomas Klempts Forschungen konzentrierten sich primär auf die F-Zentren Dynamik in LiF. Darunter fiel auch die, bis zu dieser Arbeit, einzige Field Cycling Messung in strahlengeschädigten LiF Kristallen.

Holger Stork gelang es gegen Ende seiner Promotionsphase, orts aufgelöste NMR als neue Methode zur Charakterisierung von Strahlenschäden nach Schwerionenbeschuß in Fluoridkristallen zu etablieren [21], [22], [23]. Die Zeit war jedoch nicht mehr ausreichend, um alle sich jetzt bietenden Möglichkeiten vollständig auszuloten. Um dies zu erreichen und diese Forschungen allgemein fortzuführen, schließt die vorliegende Arbeit unmittelbar an dessen Ergebnisse an.

### 3.3 Untersuchte Systeme

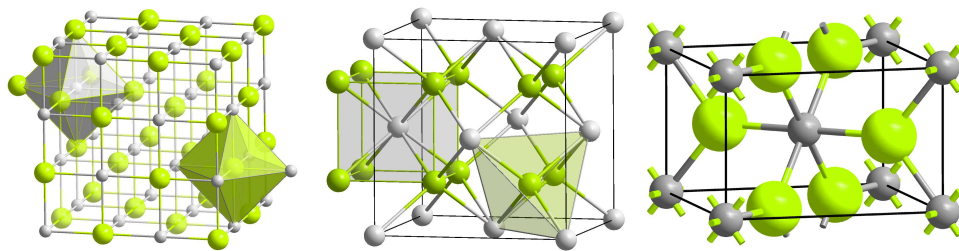


Abbildung 3.1: Kristallgitter der untersuchten Systeme. Von links nach rechts: kubisch flächenzentriertes Gitter von LiF, das kubische Gitter von BaF<sub>2</sub> und CaF<sub>2</sub> sowie das tetragonale Gitter von MgF<sub>2</sub>. Die gelblich-grünen Kugeln stellen jeweils die F<sup>-</sup> Ionen da, die grauen Kugeln die jeweiligen Kationen. (Abbildungen: Wikimedia Commons)

#### 3.3.1 Lithiumfluorid

Lithiumfluorid oder kurz LiF ist ein Ionenkristall aus einfach positiven Lithium und negativen Fluor Ionen, angeordnet in einem kubisch flächenzentrierten (fcc) Gitter, aus der Gruppe der Alkali Halogenide. LiF ist zwar giftig, aber nur sehr schwach hygroskopisch, weshalb es leicht handhabbar ist. LiF reagiert sehr empfindlich auf ionisierende Strahlung, amorphisiert aber aufgrund der starken ionischen Bindung erst bei sehr hohen Dosen, wodurch es bis heute beliebtes System für die Grundlagenforschung ist, aber auch Bedeutung für Dosimeter besitzt. Durch seine sehr große Bandlücke von 14 eV ist es ein sehr guter Isolator und transparent in einem weiten Wellenlängenbereich. Besonders für Anwendungen im Vacuum UV Bereich wird es für Linsen, Fenster und andere Elemente benutzt. Die in diesem Projekt bestrahlten reinen Kristalle der Firma Korth wurden ebenso ursprünglich als Grundlage für derartige Anwendungen gezüchtet. Aufgrund des relativ hohen Kenntnisstandes bietet es sich zur Etablierung neuer Methoden an. In Tabelle 3.1

sind die für diese Arbeit wichtigsten Eigenschaften zusammen mit denen der anderen untersuchten Systeme dargestellt.

System	Gitter	Gitterkonstante	F-F Abstand	Dichte	Schmelztemperatur
LiF	fcc	4.0 Å	2.8 Å	$2.635 \frac{g}{cm^3}$	1143 K
BaF <sub>2</sub>	cF12	6.2 Å	3.1 Å	$4.89 \frac{g}{cm^3}$	1659 K
CaF <sub>2</sub>	cF12	5.46 Å	2.73 Å	$3.18 \frac{g}{cm^3}$	1691 K
MgF <sub>2</sub>	tP6	a= 4.62, c= 7.35 Å	2.53 Å	$3.148 \frac{g}{cm^3}$	1536 K

Tabelle 3.1: Die wichtigsten Eigenschaften der untersuchten Systeme, welche in Abb. 3.1 visualisiert sind.

### 3.3.2 Andere Fluoridkristalle

Außer an LiF wurden auch Messungen an mit Schwerionen bestrahltem Barium- (BaF<sub>2</sub>), Calcium- (CaF<sub>2</sub>) sowie Magnesiumfluorid (MgF<sub>2</sub>) durchgeführt und für Lanthanfluorid (LaF<sub>3</sub>) in Erwägung gezogen. In Tabelle 3.1 sind die hier wichtigsten Eigenschaften aller Systeme zusammengestellt. Diesen Stoffen gemeinsam ist eine Reihe von Vorteilen für dieses Projekt:

- Ähnlich wie in LiF erfolgt die Erzeugung der Defekte primär über einen selbstgefangenen Exzitonen Mechanismus<sup>7</sup>. Unterschiede in der Effizienz und Ausbildung verschiedener Defektstrukturen sind daher vor allem auf die unterschiedlichen Gitterstrukturen der verschiedenen Kristalle zurückzuführen. Somit ist es zum einen möglich, diese gezielt zu untersuchen, als auch die Abläufe bei der Entstehung dieser Strukturen genauer zu verstehen.
- In all diesen Systemen kann mit NMR, wie in LiF, am Sondenkern <sup>19</sup>F gemessen werden. Durch dessen jeweils höheren Anteil an der Gesamtzahl der Kerne ist zu dem ein besseres Signal-zu-Rausch Verhältnis (SNR<sup>8</sup>) zu erwarten. Somit können auch schwächere Effekte einfacher erkannt und untersucht werden.
- Durch die Vorarbeiten von Stork [1] und die bisherigen Forschungen in der Materialforschungsgruppe [24], [25], [26], [27] war zudem schon eine große Datenbasis vorhanden, auf die weiter aufgebaut und bei der Interpretation der mit NMR erzielten Ergebnisse zurückgegriffen werden konnte.

## 3.4 Strahlenschäden in Alkalihalogenidkristallen

Die Auswirkungen von Strahlenschäden wurde erstmals bereits 1815 in Alkali Halogeniden beobachtet [25]. Mit der Entwicklung der Kerntechnik nach dem 2. Weltkrieg kam es zu einem stark gesteigerten Interesse, getrieben im Bestreben, strahlenresistentere Materialien für Reaktoren zu entwickeln, das etwa bis zum Ende der 70iger Jahre anhielt. Zu dieser Zeit wurde es durch das Aufkommen großer Ionenbeschleuniger auch möglich, systematisch Schäden durch Schwerionenbeschuß zu studieren. Zuvor befaßten sich die meisten Arbeiten primär mit solchen Defekten, welche durch Photonen, Elektronen oder Neutronen zustande gekommen waren.

<sup>7</sup>Siehe dazu Kap. 3.4.3.

<sup>8</sup>Signal to Noise Ratio

Heute ist dieses Forschungsgebiet weit weniger populär. Einzig in den Staaten der ehemaligen Sowjetunion existiert noch eine größere Community, während im Rest der Welt in den letzten Jahrzehnten generell nur noch vereinzelt Arbeiten publiziert wurden. Während in den Anfangszeiten die ESR als bevorzugte Analysemethode dominierte, ist dies heute primär die optische Absorptionsspektroskopie.

### 3.4.1 Defekttypen

Hier soll zunächst ein Überblick über die wichtigsten Typen von Defekten und die verwendete Nomenklatur gegeben werden. Sofern nicht anders angegeben folgt dieser Abschnitt [28] und [29]. In Alkali Halogeniden sind alle Energiezustände nahe dem Valenzband solche des Anionen Untergitters, so daß fast alle Ionisationen dieses betreffen und dementsprechend dort auch die überwältigende Mehrheit der Defekte gebildet wird.

#### Farbzentren

Farbzentren absorbieren, wie der Name sagt, zumeist Licht im sichtbaren Spektralbereich. Sie sind bereits im 19. Jhdt. erstmalig beschrieben worden, lange bevor die theoretische Beschreibung mit den experimentellen Befunden mithalten konnte. Daraus resultierte eine teilweise bis heute unübersichtliche Nomenklatur, die mehrere Bezeichnungen für einen Defekt enthalten kann und welche zum Teil nur schwer die dahinter stehende Systematik erkennen lässt.

**F-Zentren:** Ein F-Zentrum ist eine Anionenleerstelle, in welcher ein Elektron gefangen ist. F-Zentren sind somit paramagnetisch, was, wie wir unten sehen werden, entscheidende Auswirkungen auf die Nukleare Spin Gitter Relaxation hat und somit weite Möglichkeiten für deren Untersuchung mittels NMR bietet. In LiF sind sie bei Raumtemperatur stabil und, außer bei extremen Dosen, auch der häufigste Defekttyp. Ihr Absorptionsmaximum liegt hier bei 250 nm.

**F<sub>2</sub>-Zentren:** Bei einem F<sub>2</sub>-Zentrum handelt es sich um zwei aneinander gelagerte F-Zentren. Es wird in der älteren Literatur auch als M-Zentrum bezeichnet. Im Gegensatz zum F-Zentrum, dessen Absorptionsbande in LiF bei 250 nm liegt, absorbiert das F<sub>2</sub>-Zentrum mit einem Maximum bei 450 nm im sichtbaren Bereich und ist somit maßgeblich für die vom menschlichen Auge wahrnehmbare Verfärbung der bestrahlten Proben<sup>9</sup> verantwortlich. F<sub>2</sub>-Zentren kommen in den untersuchten Proben bei allen Fluenzen noch sehr häufig vor, sie sind aber diamagnetisch sodass sie keinen Einfluss auf die NMR Messungen haben. Wie andere höhere F-Zentren kann das F<sub>2</sub>-Zentrum auch als F<sub>2</sub><sup>+</sup>-Zentrum in Erscheinung treten. Es besteht in diesem Fall aus zwei aneinander gelagerten Anionenleerstellen mit nur einem darin gefangenen Elektron. Dessen Absorptionslinie liegt etwas höher bei 615 nm.

**F<sub>3</sub>-Zentren:** Das F<sub>3</sub>-Zentrum wird auch R-Zentrum genannt. Es besteht aus drei aneinander gelagerten F-Zentren und ist paramagnetisch, es beeinflusst somit ebenfalls die Spin-Gitter Relaxation, jedoch ist der Anteil an F<sub>3</sub>-Zentrum in den untersuchten Kristallen generell zu gering, um zur Relaxation einen nennenswerten Beitrag zu leisten. Es besitzt zwei Absorptionslinien R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub>, welche in LiF bei 318 und 380 nm liegen.

**F<sub>4</sub>-Zentren:** Auch das F<sub>4</sub>-Zentrum als weiteres Konglomerat besitzt zwei Absorptionslinien, welche in LiF bei 518 und 540 nm liegen.

---

<sup>9</sup>Gelblich bei LiF Kristallen



Wenn es bei höheren Dosen zu einem Anwachsen der  $F_3$ - und  $F_4$ -Zentren Populationen kommt, deren Absorptionslinien in den Flanken der  $F_2$  Linie liegen, überlagern sich all diese zunehmend. Da zugleich die breite Li-Kolloid Linie ebenso ihr Maximum bei etwa 450 nm hat, wird dann eine Unterscheidung der einzelnen Beiträge mit optischer Absorptionsspektroskopie zunehmend schwieriger, was die Attraktivität von MR spektroskopischen Untersuchungen entsprechend erhöht.

Farbzentren können außer der eben beschriebenen reinen Form auch in anderen Modifikationen auftreten. Bei einem  $F_A$ -Zentrum ist es eines der das F-Zentrum umgebenden Kationen, welches sich von denen des regulären Kristallgitters unterscheidet. Ein  $F'$ -Zentrum besteht aus zwei in einer Anionenleerstelle gebundenen Elektronen, während einem  $F_n^+$ -Zentrum jeweils ein Elektron fehlt.

## Lochzentren

**H-Zentren:** Das H-Zentrum ist das direkte Gegenstück des F-Zentrums. Es handelt sich um ein verdrängtes ehemaliges Anion auf einem Zwischengitterplatz, welches an ein anderes Anion gebunden ist. Dieses ionische Molekül besitzt nur eine negative Ladung, woraus sich sein Name vom englischen Hole-Centre ableitet. Eine Subvariante ist das  $H_A$ -Zentrum, ein H-Zentrum neben einem Verunreinigungsatom. H-Zentren lassen sich in LiF schlecht direkt beobachten, da sich hier die Absorptionsbanden von H-,  $H_A$ - und  $V_K$ -Zentren überlagern und H-Zentren bereits oberhalb von 60 K mobil sind, sie dann mit Farbzentren rekombinieren bzw. miteinander oder mit  $V_K$ -Zentren interagieren und stabile Agglomerate bilden [30], [31].

**$V_K$ -Zentren:** Bei diesen  $V_K$ -Zentren handelt es sich um zwei aneinander gebundene Anionen auf regulären Gitterplätzen, welchen zusammen ein Elektron fehlt. Auch  $V_K$ -Zentren sind nicht stabil.

**$V_3$ -Zentren:** Bei dem bis zu ca. 100°C stabilen  $V_3$ -Zentrum handelt es sich um das wichtigste Lochzentrum in LiF, ein trihalides Quasimolekül auf Zwischengitterplätzen. Bei Raumtemperatur sind andere Lochzentren zu  $V_3$ -Zentren agglomeriert, die bei der Entstehung von F-Zentren verdrängten Fluoratome sind in ihnen gebunden. Sie sind somit das direkte Gegenstück zu den F-Zentren und kompensieren deren zusätzliche Ladungen im Gesamtverbund des Kristalls [32]. Es wird auch als  $X_3^-$  Zentrum bezeichnet.

$V_3$ -Zentren sind diamagnetisch, sie liefern demnach keinen Beitrag zu einem ESR Signal und haben keinen Einfluss auf die Nukleare Spin-Gitter Relaxationsrate [33]. Sie absorbieren bei 113 nm [33], [29], was außerhalb des Arbeitsbereichs der meisten UVIS Spektrometer liegt. Aus diesen Gründen konnten sie in LiF erst relativ spät von Mayhugh 1970 [33] identifiziert werden und es liegen vergleichsweise wenig Daten über diesen Defektyp vor.

Ein früher verbreitetes, aber auch heute noch gelegentlich zitiertes Modell<sup>10</sup> für  $V_3$ -Zentren in Alkali Halogeniden war die Kombination eines H-Zentrums, einer Kationenleerstelle und eines weiteren angelagerten Lochzentrums [34]. Dies würde allerdings das Entstehen zahlreicher Defekte im Untergitter der Kationen voraussetzen, was sich nicht bewahrheitet hat. Weitere Forschungen, unter anderem mit Röntgenstreuung in diesem Institut [35] und Elektronenmikroskopie [36] ergaben danach eine neue Interpretation dieser Zentren als Cluster von Zwischengitteratomen.

---

<sup>10</sup>So etwa durch T. Klempt [18] 2002.

### 3.4.2 Bestrahlung

#### Schwerionen

Die Kristalle wurden jeweils mit doppelseitigem Klebeband auf eine Aluminiumplatte aufgeklebt, die anschließend automatisch im Strahlengang positioniert wurde. Stapelproben waren in Aluminiumfolie eingewickelt. Alle Bestrahlungen fanden bei Raumtemperatur statt, am UNILAC befanden sich die Proben im Vakuum, bei SIS Bestrahlungen in der Luft. Nach der Bestrahlung mussten die Proben typischerweise einige Wochen abklingen, bis die Radioaktivität auf ein akzeptables Niveau abgefallen war.

#### Elektronen

Außer an mit schweren Ionen bestrahlten Probe wurden zahlreiche Experimente an einem mit Elektronen bestrahlten LiF Kristall durchgeführt. Die Elektronenenergie betrug 10 MeV, die Dosis 1 MGy. Diese Probe wurde ursprünglich für die Dissertation von O. B. Geiß [37] am IOM<sup>11</sup> in Leipzig bestrahlt. Der dortige Beschleuniger liefert einen gepulsten Elektronenstrahl mit einer Frequenz von 50 Hz und einer Pulslänge von 4  $\mu$ s.

#### Photonen

Eine mit Photonen bestrahlte Probe wurde von mir nicht vermessen, aber ein von Klempt mittels FC NMR untersuchter LiF Kristall des öfteren zu Vergleichszwecken herangezogen. Dieser wurde mit einer Dosis von 272 kGy bestrahlt. Die  $\gamma$ -Quanten mit Energien von 1.17 und 1.33 MeV entstammten dem Zerfall von <sup>60</sup>Co [18], [38].

Aus der Bestrahlung mit Photonen resultiert, ebenso wie bei Elektronen, eine homogene Defektverteilung.

#### Neutronen

Mit Neutronen bestrahlte Proben wurden im Rahmen dieser Arbeit ebenfalls nicht direkt untersucht. Es wird aber auf ältere Experimente zu Vergleichszwecken eingegangen.

Bei LiF erfolgt hier die Schädigung primär über die Kernreaktion  ${}^6\text{Li} (n, {}^4\text{He}) {}^3\text{H} + 4.8 \text{ MeV}$  [16], woraus eine im Vergleich zu schwerionenbestrahltem LiF relativ homogene Defektverteilung und eine starke Erhitzung des Kristalls resultiert. In dem in dieser Arbeit öfter zitierten Artikel von Bray [16], welche erstmals systematische NMR zur Charakterisierung von Strahlenschäden in LiF einsetzten, machte die Platzierung der Proben im Reaktor zudem sehr hohe Neutronendosen zwischen  $10^{15}$  und  $2 \cdot 10^{19} \text{ n/cm}^2$  möglich, was zu sehr stark und homogen geschädigten Kristallen führte.

### 3.4.3 Energieübertrag an das Target

Der eigentliche Energieübertrag des Projektils an das Target und die nachfolgende Defektentstehung gehören zu den am schlechtesten verstandenen Prozessen, da sie sich auf Zeitskalen kleiner  $10^{-13} \text{ s}$  abspielen und somit einer direkten Beobachtung entziehen [25].

Bei Schwerionen mit Energien größer 1 MeV/u dominiert der Energieverlust über elektronische Wechselwirkungen deutlich gegenüber nuklearen Prozessen. Innerhalb von  $10^{-17} - 10^{-16} \text{ s}$  nach dem Auftreffen des Projektils werden dadurch hochenergetische Primärelektronen erzeugt, welche wiederum durch Ionisationserreignisse im Zeitbereich von  $10^{-15}$  bis  $10^{-14} \text{ s}$  sekundäre  $\delta$ -Elektronen

---

<sup>11</sup>Leibniz-Institut für Oberflächenmodifizierung e.V.

mit breitem Energiespektrum erzeugen. Der Lineare Energie Transfer (LET) liegt dabei bei Schwerionen typischerweise im Bereich von einigen keV/nm. Die  $\delta$ -Elektronen tragen die deponierte Energie in einer Ionisationskaskade radial vom Zentrum der Spur nach außen in das Target. In Alkali Haliden erfolgt der Energietransport und die Schädigung des Materials in der nächsten Stufe von  $10^{-14} - 10^{-13}$  s primär über einen Exzitonen Mechanismus [39], der hier deutlich effizienter ist als die Verdrängung eines Gitteratoms mittels elastischer Kollisionen. Durch neuere Simulationen sind die Details des Energieübertrages zwischen  $\delta$ -Elektronen und Gitter mittlerweile besser verstanden. Der Exzitonen Mechanismus führt zu Loch Diffusion im Valenzband, gefolgt von selbst Einfang und Rekombination mit Elektronen [40]. Abschließend treten nach Relaxation der Exzitonen später, im Zeitbereich von  $10^{-13}$  bis  $10^{-3}$  s, die direkt beobachtbaren Effekte auf. Bei Defekterzeugung mittels des Exzitonen Mechanismus werden Elektronen- und Lochzentren immer in gleicher Zahl erzeugt, der Hauptteil der bei ihrem Zerfall freigesetzten Energie wird jedoch in Form von Lumineszenz oder Gitterschwingungen abgegeben. Bei LiF liegt der in Gitterdefekte umgesetzte Anteil nur bei etwa 2 %.

Die Effizienz der Bildung stabiler Frenkeldefekte ist dabei sowohl von der Temperatur als auch dem Fluss abhängig [31], [41], [42]. Eine erhöhte Temperatur ermöglicht eine langreichweitigere Diffusion der Frenkelpaare, was deren Rekombination erschwert und somit zu zusätzlichen Defekten führt. Ebenso entstehen bei höheren Fluss mehr Defektpaare pro Zeiteinheit, was der Bildung der bei Raumtemperatur stabilen Lochzentren Aggregate, im Gegensatz zu mobilen H-Zentren, förderlich ist.

Ebenso ist die Energieeffizienz der Bildung von Frenkeldefekten bei leichteren Ionen<sup>12</sup> deutlich ausgeprägter. Hier sind nur ca. 500 eV pro Punktdefekt erforderlich, bei schwereren Projektilen<sup>13</sup> liegt dieser Wert im Bereich von 900 bis 1200 eV. Die Ursache ist in der Ausbildung komplexerer Defektstrukturen in der Spur bei einem hohen LET zu suchen (s.u.).

### 3.4.4 Defektstruktur in LiF nach Schwerionenbeschuß

Nach Bestrahlung mit Schwerionen lassen sich drei Bereiche mit jeweils charakteristischem Schadensbild identifizieren [43]. Den direkt geschädigten Bereich innerhalb der Ioneneindringtiefe, einen Übergangsbereich<sup>14</sup> und einen nur durch Sekundärstrahlung geschädigten Bereich jenseits des ersteren.

Es entstehen primär Frenkel Defekte. In der direkt bestrahlten Zone innerhalb der Ioneneindringtiefe werden diese in einem Halo mit ca. 40 bis 60 nm Durchmesser um die Ionenspur vorgefunden. Dabei handelt es sich zumeist um einfache F- und F<sub>2</sub>-Zentren. Die zu F-Zentren komplementären H-Zentren sind bereits bei niedrigen Temperaturen mobil, werden bei 90 K in V<sub>K</sub>-Zentren umgewandelt, welche wiederum oberhalb 150 K zu komplexeren V<sub>n</sub>-Zentren agglomerieren [44], [31]. In bei Raumtemperatur bestrahltem LiF liegen somit nur noch diese Aggregate, hier primär V<sub>3</sub>-Zentren, vor [33], [29]. Ab einer Fluenz von etwa  $5 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$  beginnen sich die Halos verstärkt zu überlappen. Durch die dann zunehmende Agglomeration von F-Zentren zu ihren Aggregaten geht deren Konzentration bei einem Wert von  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  in Sättigung ([44], oder auch [45]).

Übersteigt der Lineare Energieverlust den Schwellenwert von 10 keV/nm, so bildet sich im Zentrum der Spur eine amorphe Struktur mit einem Radius von etwa 1-2 nm, welche mittels Kleinwinkel Röntgenstreuung (SAXS<sup>15</sup>) detektiert werden kann [46], [47].

Jenseits der Ioneneindringtiefe, in der dritten Zone, kann der Kristall mehrere Millimeter tief durch

<sup>12</sup>Wie etwa C, S, Ni oder Ne

<sup>13</sup>Etwa Au, Pb oder U

<sup>14</sup>Welcher aber nicht (voll) dem *Übergangsbereich*, welcher bei orts aufgelösten NMR Messungen zu beobachten ist, entspricht. Dabei handelt es sich um ein Bildgebungsartefakt, dazu mehr in Abschnitt 4.1.2.

<sup>15</sup>Small Angle X-ray Scattering

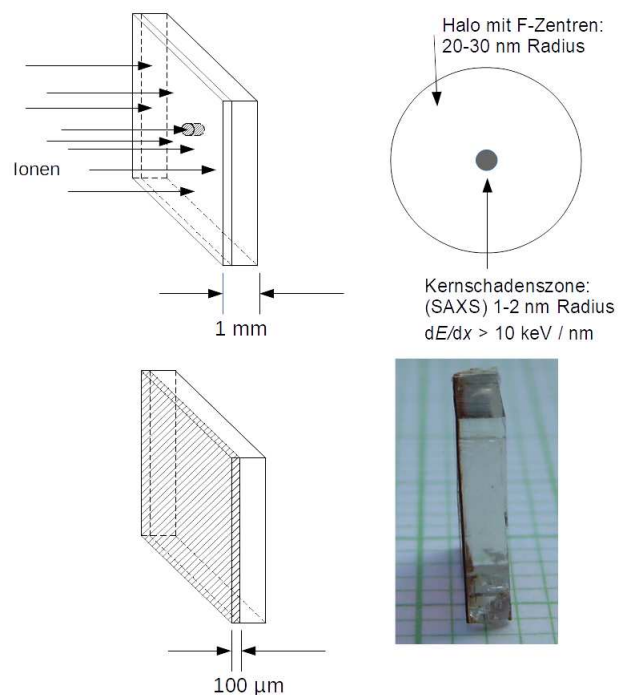


Abbildung 3.2: Eine typische im Projekt untersuchte Probe ( $1 \cdot 1 \cdot 0.1 \text{ cm}^3$ ). Die Schwerionen dringen etwa  $100 \text{ }\mu\text{m}$  tief in den Kristall ein. In einem Halo mit etwa 40 bis 60 nm Durchmesser um die Spur entstehen Frenkel Defekte wie beispielsweise paramagnetische F-Zentren, bei hohem Energieverlust auch eine stark geschädigte Kernschadenszone. Das Bild zeigt einen mit  $6 \cdot 10^{11} \text{ }^{197}\text{Au cm}^{-2}$  bestrahlten LiF Kristall.

Sekundärstrahlung geschädigt werden, wobei das Schadensniveau mit zunehmendem Abstand von der bestrahlten Oberfläche auf das Niveau der unbeschädigten Probe absinkt [1], [48]. Dieser Effekt wurde zuerst an mit Kohlenstoff Ionen bestrahltem LiF bereits Anfang der 1980er Jahre beobachtet [43], [49]. Bei schwereren Projektilen war dies, aufgrund der deutlich niedrigeren Intensität der Schädigung<sup>16</sup>, erst Anfang dieses Jahrhunderts, mittels thermostimulierter Lumineszenz (TSL) der Fall [50]. Charakteristische Röntgenstrahlung bei schweren und Zerfallsprodukte von Kernreaktionen bei leichten Projektilen wurden dabei an der GSI mittels Detektoren während der Bestrahlung am UNILAC hinter LiF Kristallen nachgewiesen [48].

Die Ioneneindringtiefe ist relativ gut definiert. TRIM Rechnungen ergeben einen Fehler von unter 5%, was bei schweren Ionen meist wenigen  $\mu\text{m}$  entspricht und gut mit dem experimentellen Befund übereinstimmt. In Kombination mit dem schnell abfallenden Energieverlust des Projektils nach Erreichen des Bragg Peaks<sup>17</sup> ergibt sich ein ebenfalls etwa 5-10  $\mu\text{m}$  breiter Übergangsbereich zwischen der nur durch Sekundärstrahlung geschädigten Zone und dem von den Projektilen durchdrungenen Bereich, welcher das oben geschilderte Schadensbild aufweist [43], [52].

<sup>16</sup>Etwa drei bis vier Größenordnung niedriger [48].

<sup>17</sup>Der Bragg Peak ist das Maximum der elektronischen Energieverlustfunktion, bzw. des Bremsvermögens  $S(E)=dE/dx$ , von Ionen, welches um eine Energie des Projektils von etwa  $1 \text{ MeV/u}$  auftritt. [51]

## Radiolyse

Von Radiolyse spricht man, wenn eine strahleninduzierte Zerlegung eines Stoffes in seine Bestandteile stattfindet. In Alkali Halogeniden entstehen dabei mit Produkten wie reinem Lithium und molekularem Fluor im Falle von LiF oder Natrium aus NaCl äußerst reaktive Komponenten. Da solche Produkte in Verbindung mit radioaktivem Material, etwa bei der Lagerung von Atommüll in Salzstöcken [53], ein nicht vernachlässigbares Sicherheitsrisiko darstellen war die Analyse dieses Vorgang bereits früh ein Schwerpunkt der theoretischen und experimentellen Forschung.

In LiF konnte die Radiolyse in metallische Lithium Kolloide und Fluormoleküle in Neutronen bestrahlten Proben bereits 1966 beobachtet werden [16]. Nach Elektronenbestrahlung gelang der Nachweis metallischen Lithiums in der 1990er Jahren auch mittels ESR und NMR Spektroskopie [19], [20], später folgten umfangreiche Studien mit optischer Absorptions-Spektroskopie auch an mit Schwerionen bestrahltem LiF [54], [55], während die Bildung von molekularem Fluor bis jetzt nur vermutet, aber nicht sicher nachgewiesen wurde. Für beides wurde als Bildungsprozess der Kollaps der jeweiligen Defektcluster angenommen, möglich, sobald deren (lokale) Konzentration einen Wert von etwa  $10^{19}/\text{cm}^3$  überschreitet, welches gleichzeitig die beobachtete Sättigungskonzentration von einfachen F-Zentren ist, bevor nur noch deren Aggregate anwachsen [44], [46].

Für die Bildung von Fluorgas wurden hier zwei Szenarien vorgeschlagen [56], beide im Zusammenhang mit dem kritischen Energieverlust von 10 keV/nm und der damit zusammenhängenden Entstehung des quasiamorphen schwer geschädigten Kernbereichs der Spur: Zum einen die Bildung und Koexistenz von Li Kolloiden und Fluorgas in Bereichen des schwer geschädigten Kerns, zum anderen als wahrscheinlichere Variante die Diffusion von dem mobileren Fluoratom aus der lokal erhitzten Ionenspur nach außen und Formation von  $F_2$  Molekülen oder anderen Halogen Clustern im Halo.

Mittels optischer Absorptionsspektroskopie im VUV Bereich konnte in schwerionenbestrahltem LiF im Jahre 2002, wiederum nur bei einem Energieverlust größer als 10 keV/nm, ein neues Absorptionsband bei 121 nm entdeckt werden, ein Bereich, welcher generell mit Fluorgitterfehlern in Verbindung gebracht wird, weshalb die Identifikation mit molekularem Fluor oder einem verwandten Defekt vorgeschlagen wurde [29], [57].

In einer Reihe von Publikationen von Saleh und Eyal, welche primär mit SAXS arbeiteten, kamen diese drei Jahre später zu dem Schluß, dass Fluorgas im Inneren der Spur gebildet wird und hauptsächlich entlang dieser aus dem Kristall entweicht. Ihre Interpretation der Daten ergibt, dass es sich beim Kern der Spur um eine poröse Struktur handelt, gebildete Li-Kolloide reagieren mit Sauerstoff aus der Luft zu  $Li_2O$  [47], [58], [59].

In LiF ist die Bildung von Lithiumkolloiden durch die kleinere Gitterkonstante des Li Untergitters im Vergleich zu metallischem Lithium erschwert. Man geht davon aus, dass zur effizienten Kolloidbildung räumlich korrelierte Cluster von  $F_3$ - oder höheren F-Zentren Aggregaten notwendig sind, die bis hin zu höheren Temperaturen (560-620 K) stabil sind und nur unter besonderen Bestrahlungsbedingungen entstehen. Im Falle von Bestrahlung mit Schwerionen sind etwa sowohl ein hoher Fluss, eine hohe Fluenz, sowie, durch von ihnen erzeugte höherenergetische  $\delta$  Elektronen ( $\sim 100$  eV), höhere Projektilenergien vorteilhaft [54]. Alternativ kann es in Proben mit hoher F-Zentrenkonzentration bei Temperaturen oberhalb von 500 K, bei welcher F-Zentren mobil werden und zunehmend weitreichiger durch den Kristall diffundieren, zu einem Anwachsen der  $F_n$ -Zentren Konzentration und zur Bildung derartiger Keime durch Aggregation kommen, welche zu Kolloiden kollabieren können. Konkurrenzprozesse dazu sind Rekombination mit freigesetzten H-Zentren oder die Bildung von Verunreinigungskolloiden [55]. Im Falle von mit Schwerionen bestrahltem LiF konnten bei beiden Studien die Lithium Kolloide nur nach Erhitzen der Probe bei Temperaturen höher als 500 K nachgewiesen werden, die dann bis etwa 600 K anwachsen, bevor auch bei ihnen ein Ausheilprozess einsetzt. Auch in Neutronen bestrahltem LiF gelang dies ebenfalls nur bei 2 von 36 Proben, die während der Bestrahlung im Reaktor nicht gekühlt waren und sich dabei vermut-

lich auf Temperaturen um 300°C erwärmt hatten [16]. Bei den mit Elektronen bestrahlten Proben Beuneus handelte es sich ebenso um sehr stark geschädigte Kristalle und es wurde eine ebensolche Fluss- wie Fluenzabhängigkeit beobachtet [20].

### Weitere flächige Defekte

Nach der Bestrahlung mit schweren Ionen kann es zu einem Anschwellen der Probe kommen, was bei entsprechend hohen Dosen, zuerst zu einem Verbiegen des Targets<sup>18</sup> und auch zu dessen Zersplittern führen kann [44]. Es wurde beobachtet dass dieser Effekt in signifikanter Weise erst oberhalb eines kritischen LET von ca. 4 keV/nm [28] auftritt. Die Volumenvergrößerung scheint dabei auf einen Radius von 2 bis 10 nm um die Spur begrenzt zu sein [28].

Oberhalb eines LET von ca. 4 bis 5 keV/nm kommt es ebenso zur Ausbildung sogenannter *Hillocks*, etwa 4 nm hoher Erhebungen, mit einem Durchmesser von ungefähr 25 nm. Sie bilden sich an der Kristalloberfläche direkt an den Einschlagstellen der Projektile[25].

Diese Effekte sind gleichfalls in allen untersuchten Systemen<sup>19</sup> zu beobachten [26].

### 3.4.5 Offene Fragen beim Stand der Forschung

Wie wir oben gesehen haben, machten die besonderen Eigenschaften von LiF es zu beliebten Studienobjekt, seit die Auswirkungen ionisierender Strahlung nach dem 2. Weltkrieg in den Fokus wissenschaftlicher Forschung gerieten. Als Konsequenz ist, wie eben dargestellt, Lithiumfluorid eine der am besten erforschten Verbindungen in diesem Zusammenhang. Wieso forscht man heute also noch immer an Lithium Fluorid? Zum einem ist es bis heute ein verhältnismäßig beliebtes System, was eine relativ aktive Community motiviert und es sich somit auch gut eignet, um neue Methoden zu testen. Vor allem zur Etablierung der FC NMR, dem ursprünglichen Schwerpunkt dieser Arbeit, war die gut bekannte Defektstruktur und deren absehbare Auswirkung auf die NMR Daten ein entschiedener Vorteil, um den Fokus des Projektes vorerst bei der Anwendung dieser Methode zu belassen. Zum anderen gibt es auch hier noch einige ungeklärte Fragen, deren Aufklärung, gerade da Strahlenschäden und ihre Mechanismen in LiF relativ gut bekannt sind, einfacher zu einem besseren Verständnis dieser Vorgänge auch in anderen Materialien führen kann. Diese Fragestellungen sollen hier kurz erläutert werden:

- Die Natur des schwergeschädigten Kerns der Spur konnte bisher nicht zufriedenstellend geklärt werden.
- Die Bildung von molekularem F<sub>2</sub> im Kern oder im Halo war bei mit Schwerionen bestrahlten Proben bisher zwar vermutet, aber noch nicht nachgewiesen worden.
- Auch Schäden durch Sekundärstrahlung haben bisher wenig Beachtung in der Forschung gefunden, was vor allem auf das Fehlen eines einfachen orts aufgelösten Analyseverfahrens zurückzuführen sein dürfte.

### 3.4.6 Defektstruktur in anderen Fluoriden

Hier sollen kurz die Unterschiede und Gemeinsamkeiten der Defektstruktur zwischen LiF und den anderen von mir untersuchten Fluoriden nach Schwerionenbeschuß aufgeführt werden.

---

<sup>18</sup>Bedingt durch das sich ausweitende Volumen des direkt bestrahlten Bereichs.

<sup>19</sup>LiF, BaF<sub>2</sub>, CaF<sub>2</sub>, MgF<sub>2</sub> und LaF<sub>3</sub>

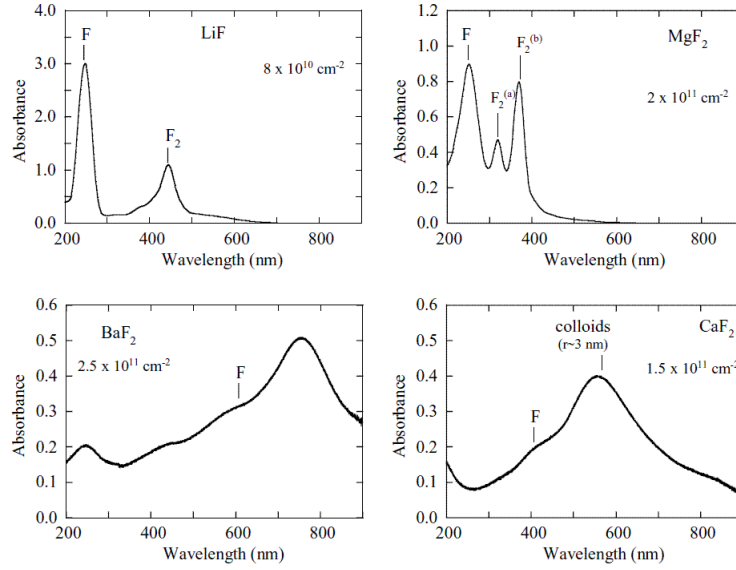


Abbildung 3.3: Optische Absorptionsspektren von Schwerionen bestrahlten LiF, BaF<sub>2</sub>, CaF<sub>2</sub> und MgF<sub>2</sub> Proben im Vergleich. Alle wurden mit 1.4 GeV Uran Projektilen und vergleichbaren Fluenzen bestrahlt. Abbildung entnommen aus [25].

### Barium und Calcium Fluorid

In BaF<sub>2</sub> und CaF<sub>2</sub> behindert die Geometrie ihres Gitters die Separation von Elektronen- und Lochzentren. Als Folge kommt es verstärkt zur Bildung von Aggregaten und, im Falle von CaF<sub>2</sub>, zu Ca-Kolloiden, welche ihr Absorptionsspektrum dominieren [24], [25], während einzelne F-Zentren kaum vorhanden sind. Das Anschwellen der Proben ist deutlich weniger ausgeprägt als in LiF. In Barium Fluorid ist nur etwa ein Viertel des Wertes von LiF zu finden, bei Calcium Fluorid immerhin noch die Hälfte [25]. Ebenso wie in LiF wurde beobachtet, dass die Bildung von optisch detektierbaren (Punkt-)Defekten nur von der deponierten Energiedosis, nicht aber dem Projektil und dessen jeweiligem LET abhängt, während andere Effekte, wie das erwähnte Anschwellen der Probe, aber ebenso nur über einem analogen LET Schwellenwert  $dE/dx$  von ca. 5 keV/nm auftreten [24], [26].

### Magnesium Fluorid

In MgF<sub>2</sub> kommt es, ähnlich wie in LiF, zur primären Bildung einfacher F-Zentren und verstärkter Bildung von F<sub>2</sub>-Zentren. Die Effizienz der Defektbildung ist aber etwa eine Größenordnung niedriger, bedingt durch eine geringere Symmetrie des tetragonalen Gitters [25], [27]. Ebenso ist bei Magnesium Fluorid nach der Bestrahlung die niedrigste Volumenzunahme von allen in dieser Arbeit untersuchten Kristallen zu beobachten, wobei dieser Effekt ebenfalls nur oberhalb eines Schwellenwertes von  $(5 \pm 2)$  keV/nm LET auftritt. Wie bei allen anderen untersuchten Kristallen konnte kein Zusammenhang zwischen dem Anschwellen der Probe und der Konzentration von Punktdefekten, wie F- und F<sub>2</sub>-Zentren, festgestellt werden [27].

## Lanthanfluorid

In Lanthanfluorid,  $\text{LaF}_3$ , sind Punktdefekte wie F-Zentren nur bei niedrigen Temperaturen stabil und lassen sich somit nicht mehr bei Raumtemperatur beobachten [26]. Ebenso wie in  $\text{LiF}$  ist jedoch die Formation von *Hillocks* und ein Anschwellen bestrahlter Proben zu beobachten [25], [26]. Letzteres ist ausgeprägter als in  $\text{BaF}_2$  und  $\text{CaF}_2$ , ohne das Niveau von  $\text{LiF}$  zu erreichen.

### 3.4.7 Berechnung von Eindringtiefe und Energieverlust

Eindringtiefe und Energieverlust wurden mit dem Programmpaket SRIM (the Stopping and Range of Ions in Matter) bzw. dessen leistungsfähigstem Bestandteil TRIM (the Transport of Ions in Matter) berechnet, welches auf [slim.org](http://slim.org) [60] beschrieben und frei verfügbar ist. Das Programm simuliert die Wechselwirkung zwischen einem Projektil mit gegebener Energie und einem (mehrschichtigen) Targetmaterial auf Basis von Monte Carlo Simulationen. Das Paket wurde erstmalig 1983 vorgestellt und seitdem beständig von den Autoren J.F. Ziegler und J.P. Biersack weiterentwickelt und hat sich seitdem als ein Standard auf diesem Gebiet etabliert. Die zugrunde liegende Physik und die verwendeten Algorithmen sind in [61] ausführlich beschrieben.

Für diese Arbeit wurde die Version 2010, eine leicht verbesserte Variante der Hauptversion SRIM2008 verwendet. Die Ergebnisse aller Rechnungen sind zusammen mit meinen Messergebnissen archiviert.

### 3.4.8 Berechnung der absorbierten Dosis

Die Absorbierte Dosis  $D_E$  ergibt sich aus dem Quotienten der in einem Volumen absorbierten Energie und der Masse an Targetmaterial in diesem. Im allgemeinen gilt dabei für die gesamte absorbierte Energie:

$$E_{abs} = n_{ion} \cdot \int \left( \frac{dE}{dz}_{elec} + \frac{dE}{dz}_{nuc} \right) dz \quad (3.17)$$

Der elektronische und nukleare Energieverlust pro Längeneinheit ist dabei wie oben beschrieben mittels des TRIM Codes berechnet worden. Für die Masse des bestrahlten Volumens gilt:

$$M_{irrad.Vol.} = \rho_{LiF} \cdot \Delta z \cdot A \quad (3.18)$$

Hierbei ist  $\Delta z$  die Eindringtiefe der Projektile in der jeweiligen Probe und  $A$  deren bestrahlte Oberfläche. Falls  $\Delta z$  kleiner als die Probendicke des ersten bestrahlten Kristalls ist, lässt sich in  $E_{abs}$  auch einfacher die Energie des Projektils vor dem Aufprall an Stelle des Integrals mit gleichem Ergebnis einsetzen. Zusammen folgt:

$$D_E = \frac{E_{abs}}{M_{irrad.Vol.}} = \frac{\Phi}{\rho_{LiF} \cdot \Delta z} \int \left( \frac{dE}{dx}_{elec} + \frac{dE}{dx}_{nuc} \right) dx \quad (3.19)$$

wobei die Fluenz  $\Phi$  durch den Quotienten aus der Anzahl der Ionen und der bestrahlten Oberfläche mit eingeht.

## 3.5 Magnetische Resonanz an strahlengeschädigten ionischen Kristallen

Dieses Kapitel dient der Vorstellung und Beschreibung der von mir verwendeten Methoden und der Arbeitsweise bei Probenpräparation und Messungen.



### 3.5.1 Relaxation an paramagnetischen Zentren

#### Theoretische Grundlagen

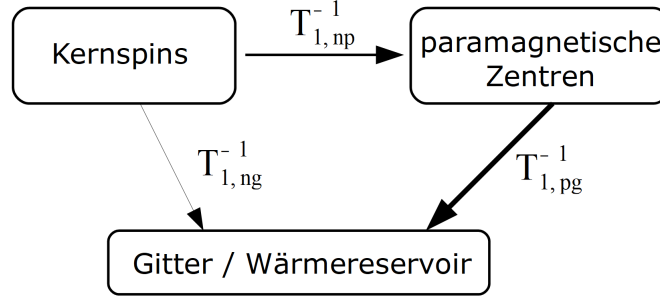


Abbildung 3.4: Die Grafik zeigt die Energieflüsse in einem Spin System mit paramagnetischen Zentren. Diese geben ihre Magnetisierung mit der Rate  $T_{1,e}^{-1}$  an das Gitter ab, welche um Größenordnungen die direkte Relaxationsrate der Kernspins,  $T_{1,ng}^{-1}$ , übertrifft. Gleichzeitig können letztere aber ebenso ihre Magnetisierung an die paramagnetischen Zentren mit  $T_{1,np}^{-1}$  übertragen. Dieser Prozess läuft um Größenordnungen schneller ab und wird zum bestimmenden Faktor für die Relaxation des Gesamtsystems und somit die beobachtbare Spin-Gitter-Relaxationsrate  $T_{1n}$ .

Schon in kleinsten Konzentrationen dominiert die Relaxation über paramagnetische Zentren. Deren Auswirkung ist dabei auf ihre direkte Umgebung beschränkt, dank der Spindiffusion wird Magnetisierung zu ihnen transportiert, weshalb auch die globale Relaxation beeinflusst werden kann. Dies kann ein großer Vorteil bei der Analyse von Strahlenschäden sein, da die Intensität des gemessenen Signals einerseits unabhängig von der Konzentration paramagnetischer Defekte ist, andererseits die Spin-Gitter-Relaxationsrate jedoch sehr empfindlich von einer sich ändernden Defektkonzentration beeinflusst wird.

Der Kernspin  $s$  gibt, über die Dipol-Dipol Wechselwirkung mit dem Spin eines ungepaarten Elektrons  $S$ , seine Energie an dieses ab. Die Reichweite der direkten Wechselwirkung ist jedoch sehr beschränkt, proportional zu  $r^{-6}$ , sodaß dadurch unmittelbar lediglich die Spin-Gitter Relaxationsrate der Kernspins im direkten Umfeld des paramagnetischen Zentrums beeinflusst wird. Sie ergibt sich dann als [62], [63]:

$$\frac{1}{T_{1n}} = \left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right)^2 3(\gamma_s \gamma_S \hbar)^2 S(S+1) \sin^2 \theta \cos^2 \theta \frac{\tau_C}{1 + \omega_s \tau_C^2} \frac{1}{r^6} \quad (3.20)$$

Hierbei steht  $s$  für den Spin des Kerns,  $S$  für den des Elektrons, während  $\theta$  der relative Winkel zwischen dem magnetischen Momenten des Fluor und Elektronenspins ist. Mittelt man über alle Winkel und beachtet das die Korrelationszeit  $\tau_C$  dabei gleich der elektronischen Relaxationszeit  $T_{1e}$  des paramagnetischen Zentrums ist, erhält man Gl. 3.21 [63]:

$$\frac{1}{T_{1n}} = \left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right)^2 \frac{3}{10} (\gamma_s \gamma_S \hbar)^2 S(S+1) \frac{T_{1e}}{1 + \omega_s T_{1e}^2} \frac{1}{r^6} := C_{DD} \cdot r^{-6} \quad (3.21)$$

Die obige Gleichung gilt dann für ein Pulver exakt, für einen Kristall aber nur näherungsweise. Zu beachten ist, dass über  $\omega_s$  gemäß Gl. 3.7 auch das Magnetfeld  $B_{ev}$  am Ort des Kerns miteinfließt. Durch den Effekt der Spindiffusion können benachbarte Kernspins ihre Orientierung durch energierhaltende Spinflip Prozesse austauschen, ohne daß damit ein Stofftransport verbunden ist. Der

durch die Relaxation an den paramagnetischen Zentren entstehende Magnetisierungsgradient wird auf diese Weise wieder ausgeglichen und effektiv die  $T_1$  Zeit in einem größeren Bereich der Probe beeinflusst. Die diesen Prozess charakterisierende Spindiffusionskonstante  $D_s$  lässt sich abschätzen als [64]:

$$D_s \approx \frac{g^2}{50 \cdot T_2} \quad (3.22)$$

Dabei ist  $g$  der minimale Abstand der Ionen des Fluor Untergitters von Lithiumfluorid. Durch die Kombination von Spindiffusion und Relaxation am paramagnetischen Zentrum ergibt sich folgende Relaxations-Diffusions-Gleichung (RDG), eine Differentialgleichung, durch welche sich der zeitliche Verlauf von  $M_z$  beschreiben lässt:

$$\frac{\delta m(\vec{r}, t)}{\delta t} = D(\vec{r}) \nabla^2 m(\vec{r}, t) - C_{DD}(B_{ev}) \sum_i \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}_i|^6} m(\vec{r}, t) \quad (3.23)$$

In den 1960er Jahren wurde sie analytisch gelöst, wozu jedoch einige Vereinfachungen notwendig waren [65]. Die Lösungen hängen von mehreren Parametern ab, welche den Relaxationsprozess charakterisieren. In unmittelbarer Nähe eines paramagnetischen Zentrums wird die energieerhaltende Spindiffusion unterdrückt, der zugehörige Radius  $r_b$  lässt sich abschätzen als:

$$r_b \approx g \sqrt[4]{\frac{3\mu_e}{\mu}} \quad (3.24)$$

Der Pseudopotentialradius  $\beta$  ist ein Maß dafür, wie stark die Relaxation durch die Spindiffusion limitiert ist:

$$\beta \approx \sqrt[4]{\frac{C_{DD}}{D_s}} \quad (3.25)$$

$R_p$  ist schließlich die Hälfte des mittleren Abstandes zwischen zwei paramagnetischen Zentren:

$$R_p = \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi n_p}} \quad (3.26)$$

Dabei ist  $n_p$  deren Konzentration.

Je nach Verhältnis dieser Parameter zueinander lässt sich die Lösung der RDG auf folgende drei Grenzfälle vereinfachen[65], welche in bisherigen Arbeiten zur Erklärung der Messdaten herangezogen wurden<sup>20</sup>:

Der schnelle-Diffusions Grenzfall:

$$R_p > r_b \gg \beta$$

$$T_1^{-1} \approx \frac{4\pi}{3} \frac{C_{DD}}{r_b^3} n_e \sim B_0^{-2} \quad (3.27)$$

Der diffusionslimitierte Fall:

$$R_p \gg \beta \gg r_b$$

$$T_1^{-1} \approx \frac{8}{3} \pi C_{DD}^{1/4} D_s^{3/4} n_e \sim B_0^{-1/2} \quad (3.28)$$

---

<sup>20</sup> Etwa in [1], [18] oder [38].

Der Grenzfall verschwindender Diffusion:

$$\beta \gg R_p \gg r_b$$

$$T_1^{-1} \approx 8 \sqrt[3]{\frac{4\pi^4}{3}} D_s^{1/2} C_{DD}^{1/2} n_e^{4/3} \sim B_0^{-1} \quad (3.29)$$

Man sieht, dass sich generell eine Abhängigkeit der Form  $T_1 \propto B_0^m$  ergibt. Die Exponenten  $m$  werden dabei bei der Interpretation meiner Daten häufig und entscheidend referenziert werden. All diese Fälle setzen jedoch eine homogene Verteilung der paramagnetischen Zentren voraus, was, wie oben dargestellt, in bestrahltem LiF nicht der Fall ist. Deshalb wurde im Laufe dieses Projekts versucht, Gl. 3.23 numerisch mittels PC gestützter Verfahren zu lösen, was Inhalt der Master Arbeiten von Quittek [5] und Meyer [6] war. Die Ansätze und Ergebnisse dieser Arbeiten werden unten in Kapitel 4.2.6 vorgestellt. Der Pseudopotentialradius  $\beta$  aus Gl. 3.25 ist eine vom Evolutionsfeld abhängige Größe, während  $R_e$  und  $r_b$  konstant sind. Eine gegebene Probe kann sich somit je nach Stärke des Evolutionsfeldes in einem anderen Grenzfall befinden. Schaut man sich den letzten Term in Gl. 3.21 an, so sieht man dass dieser für kleine Felder oder kleine elektronische Relaxationszeiten gegen 1 geht, d.h. das nukleare  $T_1$  feldunabhängig wird:

$$\frac{T_{1e}}{1 + \omega_s^2 T_{1e}^2} \approx T_{1e}, \text{ falls } \omega_s^2 \cdot T_{1e}^2 \ll 1 \quad (3.30)$$

In Abbildung 3.5 sind schematisch alle vorhergesagten Steigungen gekennzeichnet<sup>21</sup>.

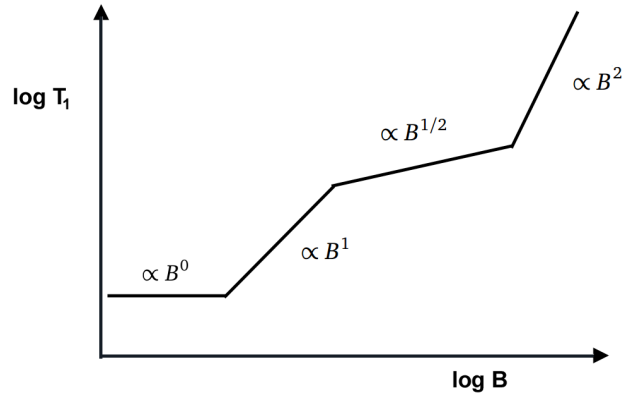


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung der möglichen Steigungen in einer  $\log T_1$  vs.  $\log B$  Auftragung.

Wie ich weiter unten (Kap. 4.2) diskutieren werde, tritt besonders prominent der Übergang zwischen den Exponenten  $m=1$  und  $m=0.5$  in den Field-Cycling Daten hervor, der bei den untersuchten Proben etwa im Zentrum des experimentell zugänglichen Evolutionsfeldbereichs erfolgt. Zum Übergang kommt es, wenn gilt  $\beta \gg R_p$ . Mit abnehmender Defektkonzentration steigt der mittlere Abstand der Defekte untereinander und damit  $R_p$  an. Somit muß auch  $\beta$  größer werden, um die Bedingung für  $m=1$  weiter erfüllen zu können, was erst bei zunehmend kleiner werdenden B-Feldern erreicht wird. Durch die, wahrscheinliche, aber nicht genau bekannte, Feldabhängigkeit von  $T_{1e}$  und  $D_s$  muß die Gültigkeit dieser Aussage etwas eingeschränkt werden, jedoch entspricht sie auch dem in Kapitel 4.2 vorgestelltem experimentellen Befund.

<sup>21</sup> Abbildung entnommen aus [6].

## Bisherige Ergebnisse

Die Abhängigkeit zwischen Defektkonzentration und daraus resultierender Spin-Gitter Relaxationsrate wurde erstmalig von meinem Vorgänger Holger Stork untersucht und dessen Dissertation [1] beschrieben. Bei ENDOR<sup>22</sup> Experimenten an Proben aus dem Projekt<sup>23</sup> konnten nur einzelne F-Zentren in einer ungestörten Umgebung an paramagnetischen Effekten nachgewiesen werden [66]. Im Rahmen dieser Experimente konnte mittels gepulster ESR auch die elektronische Spin Gitter Relaxationszeit  $T_{1e}$  für jene Proben temperaturabhängig bestimmt werden [23]. Bei Raumtemperatur blieb  $T_{1e}$  für die ersten beiden Fluenzen gleich, um anschließend stark abzufallen.

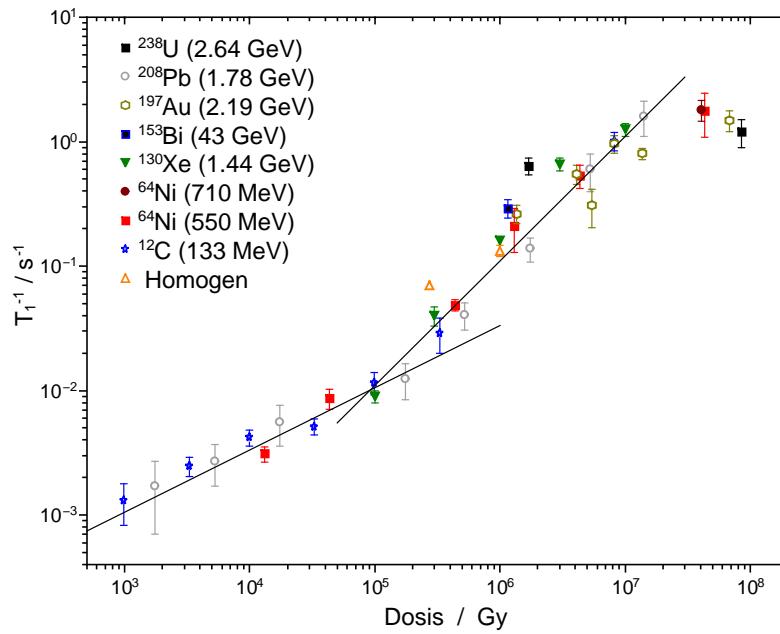


Abbildung 3.6: Relaxationsraten im direkt bestrahlten Bereich, aufgetragen gegen die absorbierte Dosis.

In Abbildung 3.6 sind die Relaxationsraten im direkt bestrahlten Bereich gegen die absorbierte Dosis aufgetragen. Diese Daten wurden, zusammen mit den zugehörigen Relaxationsratenprofilen und einer detaillierten Analyse, erstmals in [22], [1] und [23] vorgestellt, hier sind sie jedoch um weitere von mir durchgeführte Messungen, besonders an hochfluentigen Proben, ergänzt. Es ist zu sehen, dass die Relaxationsraten nur von der absorbierten Dosis, aber nicht vom Projektil Typ abhängig sind. Höhere Fluenzen können eine niedrigere Ionenenergie ausgleichen, ohne dass die durch mehr Spuren geänderte Defektverteilung einen merklichen Einfluss auf die Relaxation hat. Auch ist eine Sättigung der Relaxationsrate bei hohen Dosen zu erkennen, welche im Einklang mit der beobachteten Sättigung der F-Zentren Konzentration erfolgt [44]. Die beiden eingezeichneten

<sup>22</sup>Electron Nuclear DOuble Resonance

<sup>23</sup>1.44 GeV  $^{130}\text{Xe}$  Serie, 4 Proben mit den Fluenzen  $3 \cdot 10^{10}$ ,  $10^{11}$ ,  $3 \cdot 10^{11}$  und  $2 \cdot 10^{12} \text{cm}^{-2}$

Linien entsprechen einer Proportionalität von  $T_1^{-1} \propto \sqrt{D_E}$  im niederen und  $T_1^{-1} \propto D_E$  im hohen Dosis Bereich. Die F-Zentren Konzentration ist dagegen über fast dem gesamten Dosis Bereich proportional zu  $D_E$  und beginnt erst abzuflachen, wenn sie sich dem Sättigungswert annähert. Der Übergangsbereich zwischen  $10^5$  und  $10^6$  Gy entspricht, bei schweren Projektilen wie Pb, Fluenzen im Bereich über  $10^{10}$  Ionen/cm<sup>2</sup>, bei denen die F-Zentren Halos der einzelnen Ionenspuren beginnen zu überlappen [44]. Dieses Verhalten wurde deshalb von Stork [1] mit einem Clustereffekt erklärt, welcher dazu führt, dass bei hohen Konzentrationen an paramagnetischen Zentren diese individuell weniger zur Spin Gitter Relaxation beitragen. Diese Erklärung basiert jedoch auf der Annahme, dass die F-Zentren Verteilung über die Spindiffusion eine merkliche Auswirkung auf die Relaxation hat, was den seitdem gesammelten Messdaten, Simulationen und theoretischen Betrachtungen widerspricht. Weiter unten folgt daher eine neue besser mit diesen in Einklang stehende Interpretation dieser Beobachtung<sup>24</sup>.

---

<sup>24</sup>Kapitel 4.2.6

### 3.5.2 Verwendete Methoden

#### NMR Microimaging

Die primär angewandte Methode dieser Studie war das in der AG Fujara entwickelte Eindimensionale NMR Mikrobildgebungsverfahren unter Verwendung flacher RF-Spulen und statischer Feldgradienten (Abbildung 3.7). Zum besseren Verständnis soll dessen Funktionsweise hier kurz erläutert werden. Das Verfahren ist in [21] und die Vorteile flacher RF-Spulen in [67] publiziert, eine detaillierte Beschreibung ist in den zugehörigen Dissertationen von Stork [1] und Gädke [68] zu finden. Alle Messungen wurden mit dem vom mir entwickelten orts aufgelösten mechanischem Field-Cycling Spektrometer durchgeführt, welches in meiner Masterthesis [4] und [69] beschrieben ist.

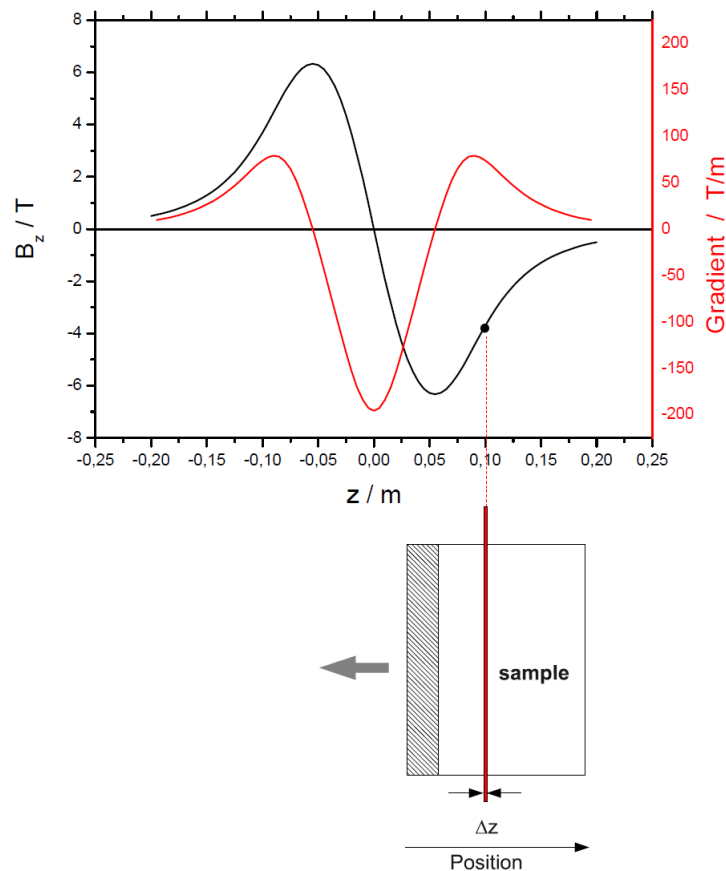


Abbildung 3.7: Schematische Funktionsweise des NMR Microimaging Aufbaus: Mittels eines Schrittmotors wird die Probe im B-Feld eines Gradienten Magneten bewegt. Nur die Sondenkerne in einer dünnen angeregten Schicht sind jeweils in Resonanz mit den eingestrahlten RF-Pulsen. Sämtliche Messungen werden bei  $B=3.8$  T durchgeführt. An dieser Stelle weisen die Isofeldflächen die geringste Krümmung auf. Ein komplettes Durchfahren der Probe ergibt Magnetierungsprofile, wie sie in Abb. 3.8 gezeigt werden.

Anders als bei konventionellen NMR Messungen werden hier alle Experimente in einem speziell konstruierten Kryomagnet durchgeföhrt, welcher einen starken Feldgradienten in z-Richtung, entlang der Raumtemperaturbohrung, aufweist [70]. Somit ändert sich das B-Feld signifikant über das Volumen der Probe und nur die Kerne in einer dünnen angeregten Schicht sind in Resonanz mit der eingestrahnten RF-Strahlung. Die Ausdehnung dieser angeregten Schicht in z-Richtung lässt sich, bei Verwendung von Rechteckpulsen, Näherungsweise über die Nullstellen des Hauptmaximums des sinc-förmigen Anregungsprofils bestimmen:

$$\Delta z = \frac{1}{\gamma G t_p} \quad (3.31)$$

Sämtliche Datenpunkte bei orts aufgelösten Messungen wurden bei einem Feld von  $B=3.8$  T und dem dortigen Feldgradienten von  $74$  T/m aufgenommen. An dieser Stelle weisen die Isfeldflächen die geringste Krümmung auf, die ihnen entsprechende angeregte Schicht ist möglichst flach. Typischerweise wurden lange RF-Pulse mit einer Länge um die  $50$   $\mu$ s verwendet. Damit ergibt sich  $\Delta z \sim 10$   $\mu$ m.

Um eine Eindimensionale Ortsauflösung zu erzielen, wird die Probe nun mittels eines Positioniersystems schrittweise durch die ortsfeste angeregte Schicht gefahren und an jeder Position eine gewünschte RF-Pulssequenz zur Manipulation der Magnetisierung eingestrahlt.

Für diese Arbeit wurde in der Regel eine Saturation Recovery Sequenz mit variabler Evolutionszeit  $t_{ev}$  zur Messung der Spin-Gitter Relaxationsrate verwendet. Bei der Messung von  $T_1$  mit der Saturation Recovery Methode wird zuerst die, eventuell vorhandene, Magnetisierung der Probe durch eine Sättigungspulsfolge zerstört, um einen klar definierten Ausgangszustand herzustellen. Anschließend wird die sich wiederaufbauende Gleichgewichtsmagnetisierung beobachtet und jeweils für jeden Wert von  $t_{ev}$  gemessen. Dazu wird sie über einen  $90^\circ$  Puls und den sich anschließendem FID<sup>25</sup> ausgelesen. Somit ergibt sich für jede der Zeiten ein Magnetisierungsprofil, wie sie in Abbildung 3.8 dargestellt sind.

Fasst man nun die einzelnen Magnetisierungswerte für eine Position für alle Zeiten zusammen erhält man den kompletten zeitlichen Magnetisierungsverlauf, wie er in Abb. 3.9 zu sehen ist, aus welchem  $T_1$  für die jeweilige Stelle bestimmt werden kann. Es gilt dabei der Zusammenhang:

$$M(t) = M_0 \cdot (1 - \exp\frac{-t}{T_1}) \quad (3.32)$$

Für jede einzelne Position wiederholt erhält man somit ein eindimensionales Relaxationsratenprofil als Funktion der Tiefe in der Probe. Abbildung 3.10 zeigt exemplarisch ein solches mit unserem Aufbau gemessenes typisches Profil. Der Verlauf im direkt bestrahlten Bereich und jenseits der Ioneneindringtiefe sind deutlich zu erkennen. Die Abmessungen des eigentlichen Übergangsbereiches liegen in der gleichen Größenordnung wie die erzielbare Ortsauflösung, wodurch dieser nicht auflösbar ist. Der hier stattdessen erkennbare Übergangsbereich mit steil abfallenden Relaxationsraten ist durch die Verkippung der Probe relativ zu den Isfeldflächen bedingt. Somit handelt es sich dabei um ein Bildgebungsartefakt.

---

<sup>25</sup>Free Induction Decay

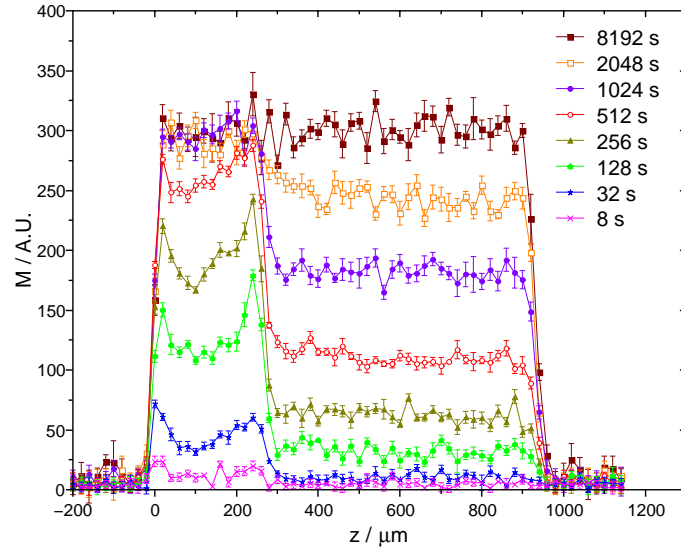


Abbildung 3.8: Magnetisierungsprofile eines mit  $1 \cdot 10^{11} \text{ }^{12}\text{C} / \text{cm}^2$  (133 MeV) bestrahlten LiF Kristalls nach verschiedenen Evolutionszeiten, orts aufgelöst aufgenommen mit einer Saturation Recovery Pulssequenz. Errechnete Eindringtiefe: 245  $\mu\text{m}$ .

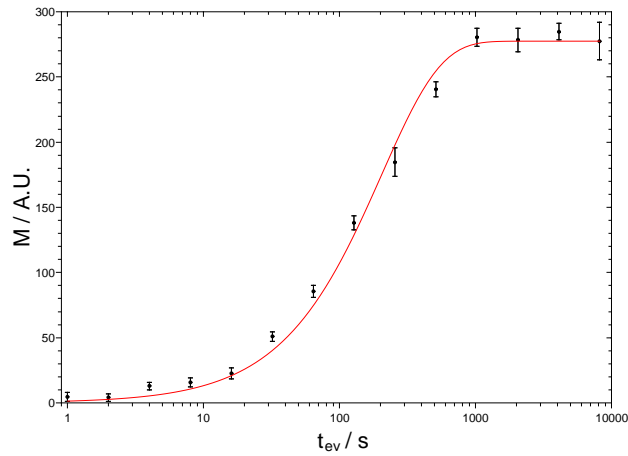


Abbildung 3.9: Fit gemäß Gl. 3.32 an Position 260  $\mu\text{m}$ , um  $T_1$  aus dem zeitlichen Verlauf der sich wiederaufbauenden Magnetisierung zu bestimmen.



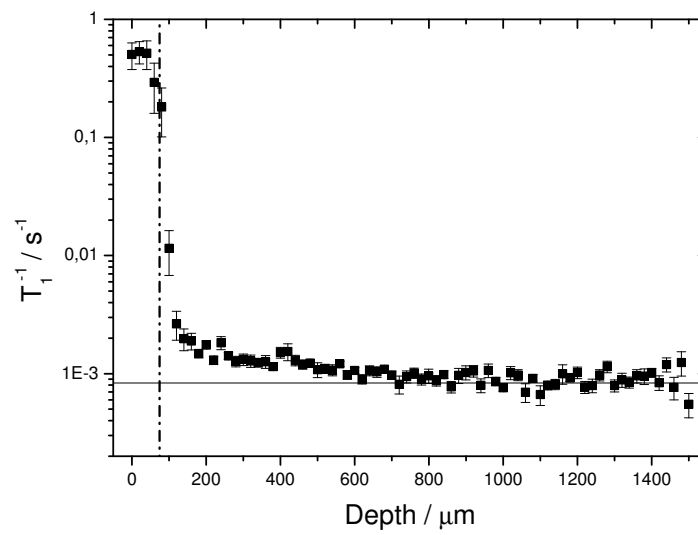


Abbildung 3.10: Relaxationsratenprofil einer mit  $1 \cdot 10^{12} \text{ } ^{64}\text{Ni} / \text{cm}^2$  (550 MeV) bestrahlten Probe. Errechnete Eindringtiefe: 77  $\mu\text{m}$ .

## NMR Field-Cycling

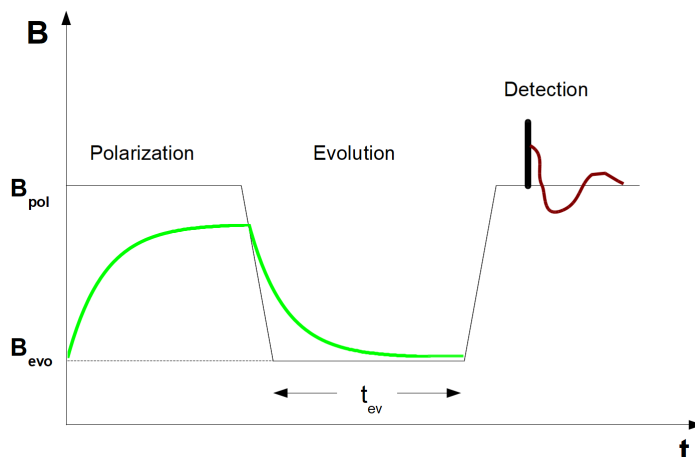


Abbildung 3.11: Typischer Feldzyklus eines Field-Cycling Spektrometers. Nachdem die Magnetisierung der Probe durch eine Sättigungspulsfolge zerstört wurde, verbleibt sie für eine feste Zeit im Polarisationsfeld  $B_{pol}$ , um einen klar definierten Ausgangszustand herzustellen. Anschließend wird das Feld auf einen niedrigeren Wert gefahren, bei welchem die Relaxation beobachtet werden soll. Nach einer variablen Evolutionszeit  $t_{ev}$  erfolgt anschließend das Auslesen der Magnetisierung im Detektionsfeld  $B_{det}$ . Hier gilt  $B_{pol} = B_{det}$ , was nicht unbedingt der Fall sein muß.

Der Zweck eines Field-Cycling (FC) oder Feldzyklus Spektrometers ist es, die Spin Gitter Relaxationszeit  $T_1$  in Abhängigkeit des anliegenden  $B_0$ -Feldes zu messen. In der konventionellen NMR wären dazu entweder Messungen an verschiedenen Magneten oder bei Vorhandensein eines Spektrometers mit variablem Magnetfeld zumindest eine Anpassung des Probenkopfes und sonstiger Komponenten auf die jeweilige Resonanzfrequenz nötig. Ein FC Spektrometer umgeht diese Problematik, indem sämtliche RF Pulse bei einem möglichst hohen Detektionsfeld  $B_{det}$  eingestrahlt werden und das Magnetfeld am Ort der Probe nur zwischendurch auf einen anderen variablen Wert  $B_{evol}$  gefahren wird, an welchem der Magnetisierungsverlauf beobachtet werden soll. Das Ändern des anliegenden Magnetfeldes muss somit möglichst schnell im Vergleich zur Zeitskala von  $T_1$  geschehen, die Schalt- bzw. Transferzeit ist der wichtigste, das Spektrometer limitierende Faktor. Abbildung 3.11 zeigt exemplarisch den Ablauf eines *Saturation Recovery* Experiments mit einem solchen Gerät. Polarisations- und Detektionsfeld müssen dabei aus physikalischen oder technischen Gründen nicht identisch sein. Bei hohen Evolutionsfeldern kann auf die Vorpolarisationsphase verzichtet werden, wenn die feldspezifische Gleichgewichtsmagnetisierung einen hinreichend hohen Kontrast erlaubt.

Prinzipiell gibt es zwei Möglichkeiten, ein derartiges Spektrometer zu realisieren, mittels eines schnell schaltenden Elektromagneten oder durch mechanischen Transfer der Probe im Streufeld eines Kryomagneten. Erstere Methode ermöglicht kürzere Schaltzeiten, letztere höhere Polarisations- und Detektionsfelder, was es erlaubt, Proben mit weniger (NMR aktivem) Material zu untersuchen oder an weniger sensitiven Sondenkernen zu messen. Beide Typen von FC Spektrometern wurden dabei für die Messungen dieser Arbeit verwendet.

## NMR Spektroskopie

In der modernen gepulsten NMR Spektroskopie wird das detektierte Signal fouriertransformiert und somit in seine spektralen Komponenten zerlegt. Abweichungen von der eingestrahlten Larmorfrequenz und damit des lokalen Magnetfeldes erlauben weitreichende Aussagen über das chemische Umfeld der zur jeweiligen Komponente des Spektrums beitragenden Sondenkerne zu treffen. Selbstredend erfordert diese Methode ein möglichst homogenes Magnetfeld, um auch geringe Unterschiede auflösen zu können. Die sogenannte Chemische Verschiebung wird in *ppm* in Bezug auf eine Referenzsubstanz angegeben:

$$\delta = \frac{\omega - \omega_{ref}}{\omega_{ref}} \quad (3.33)$$

Durch Bilden des Quotienten aus der Differenz der beobachteten Frequenz und der Resonanzfrequenz der Referenz mit dieser erhält man einen vom äußeren Magnetfeld unabhängigen Vergleichswert.

Eine detaillierte Beschreibung der Funktionsweise und Möglichkeiten moderner NMR Spektroskopie ist wiederum in [14] zu finden.

## Magic Angle Spining

Die  $^{19}\text{F}$  Linienbreite von molekularem Fluor in LiF wurde zusätzlich zu den vor Ort durchgeführten Messungen auch mit einem Magic Angle Spining (MAS) Spektrometer der AG Buntkowsky<sup>26</sup> gemessen. In einem MAS Spektrometer befindet sich die Probe in einem schnell drehenden Rotor, welcher in einem Winkel von  $\Theta_S = 54.7^\circ$  zum  $B_0$  Feld angeordnet ist. Für diesen Winkel gilt  $3 \cos^2\Theta - 1 = 0$ , sodass durch die Rotation die Anisotropie der Spin Wechselwirkungen herausgemittelt wird und man ein flüssigkeitsartiges Spektrum erhält. Die Rotationsfrequenz muß dabei größer als die spektrale Breite sein, typischerweise im kHz Bereich.

## CW ESR Spektroskopie

Die Elektronen Spin Resonanz (ESR) ist eine, wie der Name bereits ausdrückt, mit der NMR eng verwandte Methode, nur dass bei ihr Elektronen anstatt Kernspins detektiert werden. Durch deren größeres gyromagnetisches Verhältnis liegen bei gleichen B-Feldern Larmorfrequenzen im Bereich von GHz anstatt MHz vor. Die ESR Spektroskopie ist direkt auf paramagnetische Defekte, Verunreinigungen und auch Leitungselektronen in metallischen Kolloiden empfindlich.

Wie oben bereits erläutert, wird bei einem CW<sup>27</sup> Spektrometer das durch einen Elektromagneten erzeugte anliegende B-Feld langsam variiert und dabei die Absorption aufgezeichnet, um ein Spektrum direkt, ohne Fouriertransformation des Signals, messen zu können.

### 3.5.3 Eingesetzte Spektrometer

Sofern nicht im folgenden separat aufgeführt, arbeiteten alle genutzten NMR Spektrometer als gepulste FFT NMR Spektrometer mit Quadratur Detektion. Die einzelnen Komponenten sind primär Eigenbauten. Gesteuert wurden alle über die in der AG Fujara entwickelte Software DAMARIS<sup>28</sup> [71]. Sämtliche Rohdaten und erste Auswertungen werden von DAMARIS in einer hdf 5 Datei zusammen mit den verwendeten *Experiment* und *Result* Skripten abgespeichert, welche auf dem Arbeitsgruppenserver *Element* zur zukünftigen Referenz hinterlegt sind.

---

<sup>26</sup>Fachbereich Chemie, TU-Darmstadt

<sup>27</sup>Continuous Wave

<sup>28</sup>Darmstadt Magneti Resonance Instrument Software

### Ortsaufgelöstes mechanisches FC Spektrometer

Der größte Teil der hier vorgestellten Messungen wurde am von mir im Rahmen meiner Master Thesis aufgebauten, ortsaufgelösten mechanischen FC Spektrometer durchgeführt, das dort ausführlich beschrieben wird [4] und auch anderweitig bereits publiziert wurde [69].

### Elektronische FC Spektrometer

In der AG Fujara standen zwei elektronische FC Spektrometer, bezeichnet als FC1 und FC2 mit jeweils unterschiedlichem Magnetdesign zur Verfügung, die beide für diese Arbeit genutzt wurden. Das Designprinzip beider Geräte ist in [72], [73] (FC1), bzw. [74], [75] (FC2) vorgestellt, beide wurde seit diesen Publikationen jedoch signifikant weiterentwickelt. Bei FC1 handelt es sich um das leistungsfähigere und besser optimierte Gerät, bei welchem der Probenkopf direkt im Zentrum der felderzeugenden Spule sitzt. Mit FC2 wurde ein energie- und kosteneffizienterer Ansatz mit einem Joch verfolgt.

### Statische NMR Spektrometer

NMR Spektren und zusätzliche  $T_1$  Zeiten wurden an den drei konventionellen NMR Spektrometern um die Kryomagnete *LENA* (7.05 T), *BIRGIT* und *TECMAG* (beide 8.35 T) aufgenommen<sup>29</sup>. Im Gegensatz zu allen anderen Geräten wurde das *TECMAG* Spektrometer mit einer kommerziellen Konsole und zugehöriger Software der gleichnamigen Firma betrieben.

### ESR Spektrometer

Sämtliche ESR Spektren wurden an einem kommerziellen CW Spektrometer aufgenommen, welches sich aus einem wassergekühltem Varian 12 Zoll V3900 Elektromagneten und einer Bruker Konsole Typ ESR ER 200D-SCR und Mikrowellenbrücke ER 051 QR zusammensetzt. Das Spektrometer arbeitet im Q-Band, mit einer Mikrowellenfrequenz um 34 GHz, was in Resonanz einer Feldstärke von 1.2 T entspricht. Zur Aufnahme der Spektren wurde das B-Feld zwischen 1.0 und 1.4 T variiert. Beide Komponenten wurden vor einiger Zeit nur minimal modifiziert, um eine Ansteuerung des Netzteils des Magneten durch die Konsole zu erlauben. Anstatt des ursprünglich vorhandenen, aber nicht mehr funktionsfähigen XY-Schreibers wurden für dieses Projekt die Analogsignale des X- und Y-Kanals abgegriffen und mittels einer ADC Karte von einem PC aufgezeichnet. Eine detaillierte Beschreibung der Prozedur und des Gerätes ist in den Arbeiten von Meyer [7], welcher das Spektrometer nach längerer Standzeit wieder in Betrieb nahm, sowie Orth [11] und Pip [10] zu finden, welche die jeweiligen Messungen durchführten.

## 3.6 Ergänzende Analyseverfahren

### 3.6.1 Optische Absorptionsspektroskopie

Um die Ergebnisse einiger Experimente besser in den umfangreichen Corpus von in der Materialforschungsgruppe der GSI an mit Schwerionen bestrahlten LiF Kristallen gemessenen optischen Absorptionsspektren einordnen zu können, wurden bei diesen auch ergänzende Messungen am dortigen UV-VIS Spektrometer vorgenommen, welches in einem Wellenlängenbereich zwischen 200 und 700 nm arbeitet.

---

<sup>29</sup>In der Arbeitsgruppe verwendeter Jargon zur Unterscheidung der jeweiligen Spektrometer. Im Bestreben meine Arbeit hiermit möglichst umfassend zu dokumentieren, soll es möglich bleiben jedes Experiment dem jeweiligen Spektrometer zuzuordnen, was ebenso das Auffinden der archivierten original Messdaten erleichtert.

### 3.6.2 Small Angle X-ray Scattering (SAXS)

Zur Untersuchung der Korrelation zwischen der Ausbildung eines schwer geschädigten Kernbereichs der Ionenspur und der Bildung von molekularen Fluor in der Probe wurden einige Proben am SAXS<sup>30</sup> Spektrometer der AG Stühn in unserem Institut untersucht. Die Auswertung erfolgte mit dem Programm *IGOR Pro 6.12A* von Wave Metrics, welches um die *NCNR Reduction and Analysis Package* mit zusätzlichen Fitfunktionen ergänzt war. Dieses Modul wurde ursprünglich zur Analyse von Daten der Kleinwinkel-Neutronenstreuung entwickelt [76]. Zur Beschreibung der Ionenspuren wurde das zylindrische Modell *Cylinder - Polydisperse Radius* verwendet. Die Ionenspuren wurden durch Zylinder mit gleichmäßiger Streulängendichte und einer Länge gleich der Eindringtiefe der Projektile angenähert. Eine Schulz-Verteilung beschrieb im Modell einen diffusen Rand der Zylinder [77].

---

<sup>30</sup>Small Angle X-ray Scattering - Kleinwinkel-Röntgenstreuung

# Kapitel 4

## Resultate

Eine Vielzahl meiner Proben wurde für die in den folgenden Kapiteln abgehandelten unterschiedlichen Fragestellungen mehrmals in verschiedenen Experimenten untersucht. Um den Leser nicht in jedem Fall mit sich ständig wiederholenden gleichbleibenden Parametern ihrer Bestrahlung zu langweilen, sind diese im Anhang in einer gesonderten Tabelle zusammengefasst wiedergeben<sup>1</sup>. Eine Ausnahme bilden die in SIS Experimenten bestrahlten Kristalle, die weiterer Erläuterungen bedürfen und deshalb in Abschnitt 4.1.1 separat vorgestellt werden.

### 4.1 Ortsaufgelöste Relaxometrie

Das etablierte Verfahren der ortsaufgelösten Relaxometrie wurde weiterhin als Standard Analysewerkzeug verwendet. Relevante Ergebnisse, welche nicht in die weiteren speziellen Kapitel passen, aber dem besseren Verständnis dienen, sind hier aufgeführt.

#### 4.1.1 SIS Proben

Im weiteren Rahmen dieser Arbeit werden des öfteren Messergebnisse von zwei am SchwerIonen Synchrotron (SIS) bestrahlten Serien von gestapelten LiF Kristallen diskutiert. Die zum Verständnis notwendigen Informationen über diese Serien sollen deshalb hier zusammenfassend vorgestellt werden. Die weiteren Ergebnisse sind dann in den jeweiligen speziellen Unterkapiteln zu finden.

##### LiF bestrahlt mit Xenon Ionen

Die Proben werden in dieser Arbeit und meinen Aufzeichnungen<sup>2</sup> auch generell mit dem Kürzel *SIS 2008* bezeichnet. Dieses Experiment wurde ursprünglich im Jahre 2008 von Beatrice Schuster durchgeführt und die Ergebnisse der ortsaufgelösten Untersuchung der Proben auch in ihrer Doktorarbeit [3] erstmals veröffentlicht. Nach ihrem Ausscheiden aus dem Projekt habe ich an einigen dieser Proben mittels NMR FC Relaxometrie und Spektroskopie weitere Untersuchungen vorgenommen, die weiter unten beschrieben werden.

Es handelte sich um einen Stapel aus drei jeweils 2 mm dicken LiF Kristallen, welche am SIS mit  $3 \cdot 10^{11}$  Xe/cm<sup>2</sup> und einer Energie von 170 MeV/u bestrahlt wurden. Diese Kristalle wurden fortwährend als *oben*, *mitte* und *unten* bezeichnet. Die Eindringtiefe betrug ca. 4.5 mm, d.h. die

---

<sup>1</sup>Siehe Anhang A, Seite 111

<sup>2</sup>Unter anderem die Beschriftung der Proben und Benennung der original Messdaten

Projekteile wurden nach etwa 500  $\mu\text{m}$  im dritten Kristall, *unten*, gestoppt. Dieser erste Teil war dabei zersplittert und hatte sich vom Rest der Probe gelöst. Die vom dritten Kristall abgesplitterten Stücke wurden gesammelt und als vierte Probe, genannt *stopper*, geführt.

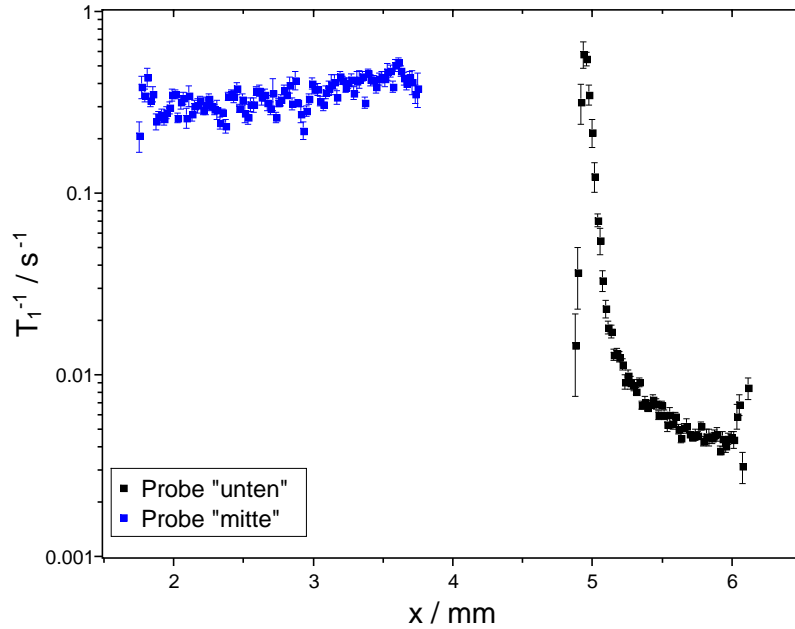


Abbildung 4.1: Relaxationsratenprofile der SIS 2008 Xe Stapel Probe. Ein Teil des Kristalls *unten* zersplitterte während der Bestrahlung und konnte nicht mehr orts aufgelöst untersucht werden.

### LiF bestrahlt mit Bismuth Ionen

Analog zu den oben beschriebenen Xenon bestrahlten Proben, wurde für die Kristalle dieser Serie die Kurzbezeichnung *SIS 2011* eingeführt. Dieser weitere LiF Probenstapel wurde 2011 am SIS mit  $3 \cdot 10^{11} \text{ Bi/cm}^2$  bestrahlt. Hier betrug die Energie der Projekteile 220 MeV/u. Die Anordnung während der Bestrahlung war dabei folgende: 1 mm Kristall vorne, 3 mm Aluminiumblock, 2 mm Kristall, in welchem die Ionen gestoppt wurden und ein weiterer 1 mm Kristall hinten, um Schäden durch Sekundärstrahlung zu erfassen. Der Aluminiumblock deckte einen uninteressanten Bereich ab und half wertvolles Probenmaterial einzusparen. Abb. 4.2 zeigt die orts aufgelösten Relaxationsratenprofile dieser Proben. Ähnlich der älteren Xe SIS Bestrahlung zersplitterte ein Teil des *stopper* Kristalls. Jedoch blieb dieser aber auch teilweise intakt, sodass der Bereich hier auch orts aufgelöst untersucht werden konnte.

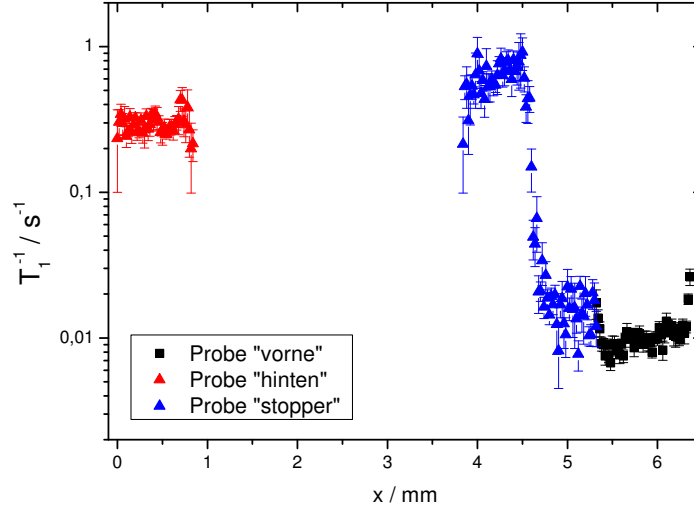


Abbildung 4.2: Relaxationsratenprofile der SIS 2011 Bi Stapel Probe. Zwischen den Kristallen *hinten* und *stopper* befand sich während der Bestrahlung ein Aluminiumblock.

### 4.1.2 Übergangsbereich

Eine der ersten Aufgaben war es zu verifizieren, dass der bei früheren orts aufgelösten NMR Messungen beobachtete Übergangsbereich 2 tatsächlich, wie damals vermutet, nur auf die Verkippung der Probe relativ zur Isosfeldfläche am Ort der Messung zurückzuführen ist. Dazu wurden zwei Ansätze verfolgt, die hier kurz erläutert werden sollen. Mittlerweile konnte wie oben beschrieben<sup>3</sup> der Übergangsbereich auch direkt mittels Atomic Force Microscopy (AFM) beobachtet werden [52], wodurch diese Ergebnisse zusätzlich bestätigt wurden.

#### Rechnerischer Ansatz

Mit einer einfachen Simulation wurde versucht die gemessenen Relaxationsratenprofile zu reproduzieren. Die Probe wurde dazu in multiple Schichten mit jeweils eigenem  $T_1$  unterteilt. Ist der feste Verkippungswinkel  $\Theta > 0$  hinreichend groß, so schneidet die simulierte angeregte Schicht mehrere dieser Bereiche. Die Gesamtmagnetisierung in einer angeregten Schicht an Position  $i$  ergibt sich sodann als Summe der Anteile der Magnetisierung in den von dieser geschnittenen Schichten mit unterschiedlichen Relaxationsraten:

$$M_i(t) = N_0 + A_i S_0 \sum_j a_j (1 - e^{-\frac{t}{T_{1,j}}}) \quad (4.1)$$

Hierin ist  $A_i$  der Anteil der angeregten Schicht für die jeweilige Position, welcher sich tatsächlich in der Probe befindet, während die  $a_j$  den relativen Anteil der einzelnen Schichten mit

---

<sup>3</sup>Siehe Seite 15, Abschnitt 3.4.4



unterschiedlichem  $T_1$  an der angeregten Schicht angeben. Es wird über alle angeschnittenen Schichten  $j$  summiert. Die maximal mögliche Magnetisierung  $S_0$  hängt nur von der Probengeometrie ab, während  $N_0$  den in den Messdaten vorhandenen Untergrund beschreibt.

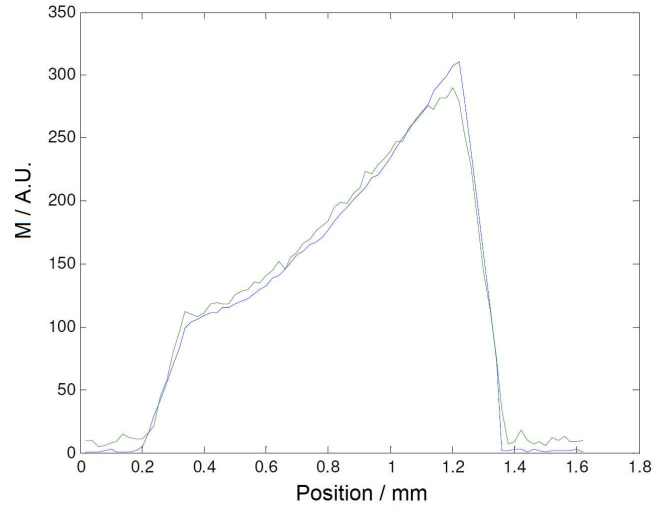


Abbildung 4.3: 1D Magnetisierungsprofile einer  $10^{13}$  710 MeV Ni LiF Probe: Messdaten (grün) und Simulation (blau) nach  $t_{ev} = 128$  s. Aufgetragen ist die gemessene, bzw. die gemäß Gl. 4.1 simulierte Magnetisierung in willkürlichen Einheiten gegen die Tiefe der Probe in mm. Die hier zum Vergleich herangezogenen Messdaten werden unten in Abschnitt 4.1.3 vorgestellt.

Abhängig von Parametern wie Schrittweite, Pulslänge, Verkippungswinkel und Evolutionszeit wurden so Magnetisierungsprofile für verschiedene Positionen der Probe errechnet. Mit einem vorgegebenen scharfkantigen  $T_1$  Profil ließen sich die Messergebnisse sehr gut reproduzieren. Beispiele sind in Abb. 4.3 und 4.4 gegeben.

Anhand dieser Rechnungen ergab sich das der Verkippungswinkel  $\Theta$  der Proben relativ zu den Isosfeldlinien typischerweise im Bereich von  $0.5^\circ$  bis  $1.2^\circ$  lag.

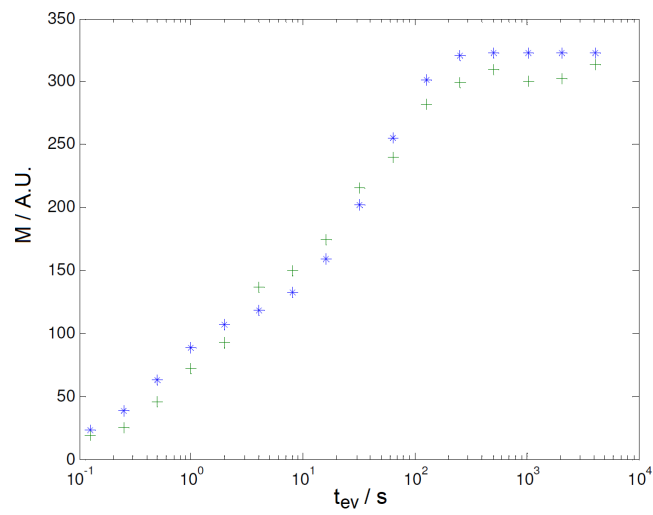


Abbildung 4.4: Magnetisierungsverlauf an Position 54 in der selben Probe wie in Abb. 4.3, aufgetragen gegen die Evolutionszeit. Die Simulation (blaue Sterne) gemäß Gl. 4.1 liefert ein den Messdaten (grüne Kreutze) vergleichbares Ergebnis.

### Bessere Ausrichtung der Probe

Der in [4] beschriebene Probenkopf erlaubte es, die Verkippung der eingebauten Probe im Magneten zu variieren. Somit kann diese parallel zu den Isfeldlinien ausgerichtet werden. Geschieht dies hinreichend gut, so verschwindet auch hier der Übergangsbereich, in Abb. 4.5 sind jeweils ein optimiertes und unoptimiertes Relaxationsratenprofil derselben Probe zum Vergleich aufgetragen. Wie zu sehen ist, kann durch die optimale Ausrichtung der Probe eine deutliche Besserung der Bildqualität erzielt werden.

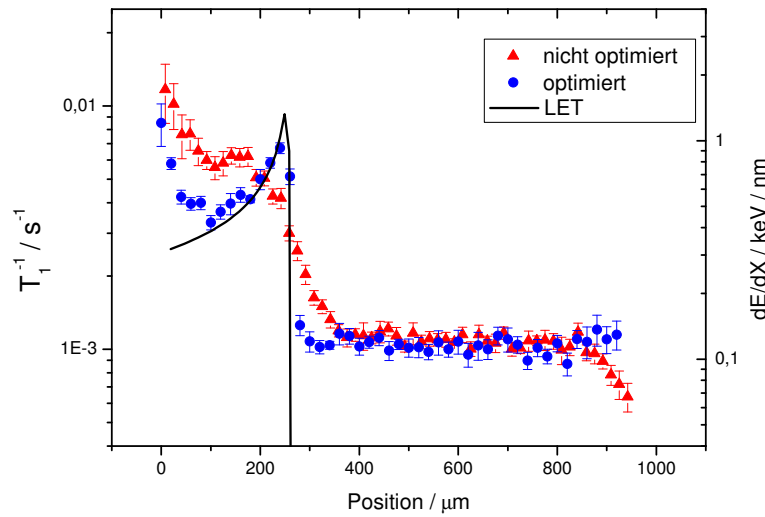


Abbildung 4.5: Relaxationsratenprofile einer mit  $10^{11}$  C Ionen /  $\text{cm}^2$  bestrahlten LiF Probe vor und nach Optimierung der Verkippung. Die schwarze Linie zeigt den zur Relaxationsrate proportionalen Energieverlust der Projektile aus SRIM-Rechnungen. Der Bragg-Peak, das Maximum der Energieverlustfunktion, ist gut im Profil zu erkennen. Das Profil ist im nächsten Abschnitt 4.1.3, unter dem Punkt *Kohlenstoffserie* weiter beschrieben.

Leider ist dieser Optimierungsprozess, durch das notwendige Messen eines Magnetisierungsprofils bei jedem Verkippungsschritt, äußerst langwierig und bei langen  $T_1$  Zeiten auch unpraktikabel. Bei den meisten in dieser Arbeit vorgestellten Messungen wurde daher, nachdem sicher war, dass es sich bei dem Übergangsbereich nur um ein Bildgebungsartefakt handelt und je nach Gegenstand des Experiments, ein Kompromiss aus zeitlichem Aufwand und Datenqualität eingegangen.

Die beste an einem LiF Kristall mit Rechteckpulsen gemessene Flankenbreite betrug etwa 10-15  $\mu\text{m}$  (Bruchkante einer SIS bestrahlten Probe, Abb. 4.6), und bewegt sich somit in der selben Größenordnung wie die von Achim Gädke auf 5  $\mu\text{m}$  [68] ausgerichteten und mittels geformter Pulse vermessenen Kanten von mit Wasser gefüllten Küvetten. Dies demonstriert das Potential zur weiteren Steigerung der durchschnittlichen Ortsauflösung, falls zukünftig zu untersuchende Fragestellungen dies erforderlich machen.

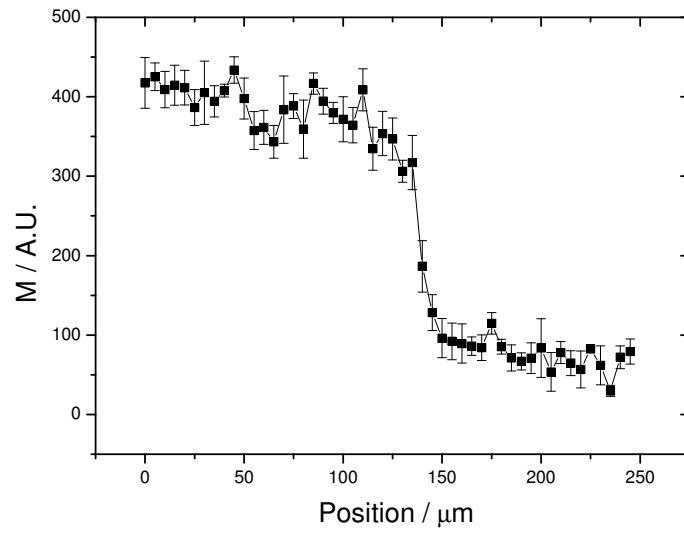


Abbildung 4.6: Magnetisierungsprofil der Abbruchkante eines am SIS mit  $10^{11}$  Au / cm<sup>2</sup> bestrahlten LiF Kristalls. Die Eindringtiefe der Projektile war größer als die Probendicke, der Abstand zwischen zwei Messpunkten beträgt 5  $\mu$ m.

### 4.1.3 Strahlenschäden jenseits der Ioneneindringtiefe

Am Beginn des Projektes stand die unerwartete und zuvor kaum publizierte<sup>4</sup> Beobachtung, dass auch jenseits der Ioneneindringtiefe eine signifikante Schädigung des Kristalls durch Sekundärstrahlung hervorgerufen wird. Dementsprechend war die orts aufgelöste Untersuchung dieses Bereichs und die Suche nach der Ursache jener Schädigung zu Beginn einer der Schwerpunkte. Stork hatte diesen primär bei mit schweren Projektilen, beginnend mit  $^{128}\text{Xe}$ , bestrahlten Kristallen beobachtet und die Schädigung auf die Emission charakteristischer Röntgenstrahlung durch das Projektil zurückführen können [23].

Während meiner Arbeit wurden diese Experimente in zwei Richtungen fortgeführt. Zum einem habe ich eine Reihe orts aufgelöster Field-Cycling Messungen in Kristallen mit nachweisbarer Schädigung durch Sekundärstrahlung durchgeführt, diese werden im nächsten Kapitel gesondert behandelt, zum anderen den Effekt bei einer Reihe weiterer mit anderen Projektilen bestrahlter Proben beobachten können, welche hier vorgestellt werden. Proben aus allen Serien wurden ebenso unter anderen Gesichtspunkten untersucht, sodass die nächsten Abschnitte auch dafür als Referenz dienen.

#### Goldserie

Um weitere Proben für Annealing und FC Experimente zu gewinnen wurden in zwei Strahlzeiten eine weitere Serie von LiF Kristallen mit dem schweren Projektil  $^{197}\text{Au}$  und den Fluenzen  $10^{11}$ ,  $3 \cdot 10^{11}$ ,  $4 \cdot 10^{11}$ ,  $6 \cdot 10^{11}$ ,  $10^{12}$  und  $5 \cdot 10^{12} \text{ Au/cm}^2$  bestrahlt. In Abbildung 4.7 sind deren Relaxationsratenprofile wiedergegeben. Wie bei diesem Projektil und den hohen Fluenzen erwartet zeigt sich eine deutlich erhöhte Relaxationsrate im indirekt bestrahltem Bereich, wie auch sonst das Resultat der Bestrahlung den von Stork untersuchten Serien gleicht.

#### Nickelserie

Bei einem mit 11.4 MeV/u und  $10^{13} \text{ Ionen/cm}^2$   $^{64}\text{Ni}$  bestrahlten LiF Kristall zeigte sich eine unerwartet hohe und langreichweitige Erhöhung der Relaxationsraten jenseits der Ioneneindringtiefe. Daraufhin fiel der Beschluss, bei nächster Gelegenheit eine umfangreiche Serie an LiF Proben mit Nickel als Projektil zu bestrahlen. Ungünstigerweise hatten diese durch den Ausfall einer Beschleunigerstufe des UNILAC allerdings nur mehr eine Energie von 8.6 MeV/u, insgesamt somit 550 anstatt 710 MeV, wodurch die direkte Vergleichbarkeit fehlt. Insgesamt wurden mit Ni (8.6 MeV) bestrahlt:  $3 \cdot 10^9$ ,  $10^{10}$ ,  $10^{11}$ ,  $3 \cdot 10^{11}$ ,  $10^{12}$ ,  $10^{13}$ , sowie Stapelproben mit jeweils  $10^{13}$  Ionen pro  $\text{cm}^2$ . Bei letzterer handelte es sich um Stapel aus einem  $400 \mu\text{m}$  und einem 3-4 mm dicken LiF Kristall. Durch die mechanische Trennung konnte letzterer mittels optischer Absorptionsspektroskopie untersucht und die F-Zentrenkonzentration jenseits der Ioneneindringtiefe gemessen werden. Diese Probe wurde auch mittels orts aufgelöster NMR untersucht. Auch für die weiteren Proben der Serie wurden optische Absorptionsspektren an der GSI aufgenommen. Diese sind in Abb. 4.9 dargestellt. Zusätzlich wurde während dieser Strahlzeit ebenfalls hinter einem  $400 \mu\text{m}$  dicken LiF Plättchen die während der Bestrahlung auftretende Sekundärstrahlung direkt mittels eines Si-Detektors gemessen. Das resultierende Spektrum wird unten im Abschnitt 4.1.3 vorgestellt<sup>5</sup> und wurde auch in [48] erstmals publiziert.

In Abb. 4.8 hingegen sind alle NMR Relaxationsratenprofile im Vergleich dargestellt, in Abb. 4.10 nur die beiden mit 11.4 MeV/u und 8.6 MeV/u bestrahlten Proben der höchsten Fluenz miteinander verglichen, während in Abb. 4.11 der 4 mm dicke zweite Kristall einer der Stapelproben zu sehen ist.

---

<sup>4</sup>Siehe 3.4.4

<sup>5</sup>Siehe Abbildung 4.13.

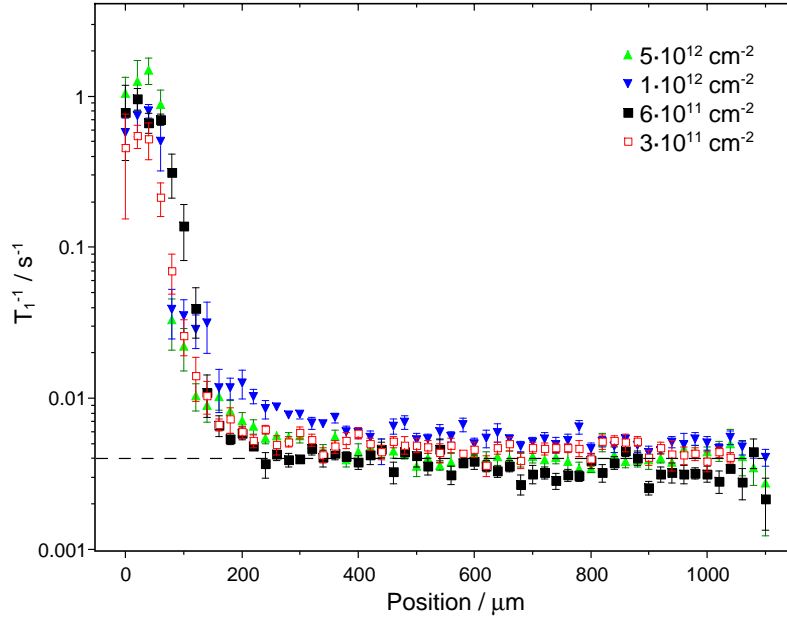


Abbildung 4.7: Relaxationsratenprofile der mit Gold bestrahlten LiF Kristalle.

Im direkt bestrahlten Bereich zeigen weder die Relaxationsratenprofile noch die optischen Spektren Abweichungen zu dem aus den älteren Daten in [1] erwarteten Verhalten. Die Relaxationsraten für die jeweilige deponierte Dosis fügen sich sehr gut in das vorhandene, in 3.5.1 vorgestellte Schema ein. Die optischen Spektren zeigen zwei saubere Linien für einfache F- und F<sub>2</sub>-Zentren bei 250 und 450 nm, wie es auch bei anderen leichten Projektilen vorgefunden wurde.

### Kohlenstoffserie

Zusätzlich zu den bereits von Stork an mit Kohlenstoff bestrahlten Kristallen durchgeführten Experimenten habe ich eine weitere mit einer sehr hohen Fluenz von  $2.5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  bestrahlte Probe untersucht, deren Relaxationsratenprofil in Abb. 4.12 dargestellt ist. Es handelte sich dabei um ein mit 350 μm relativ dünnes Plättchen. In Kombination mit der großen Fluenz, dem geringen Energieverlust der Kohlenstoffprojekteile und deren großer Eindringtiefe von über 250 μm ergab sich eine annähernd homogene Defektverteilung und ein sich fast über das gesamte Probenvolumen erstreckender direkt bestrahlter Bereich. Diese für elektronische FC Messungen sehr vorteilhafte Eigenschaften erlaubten es aber nur eingeschränkt, Aussagen über die Schädigung jenseits der Ioneneindringtiefe zu machen. Die Probe entstammte dem Fundus der Materialforschungsgruppe und war für Experimente bestrahlt worden, für welche eine Untersuchung mittels NMR noch nicht eingeplant war. Die Relaxationsrate des unbestrahlten Kristalls konnte deshalb nur nach den in Kapitel 4.3 beschriebenen Annealingexperimenten, mit der Einschränkung durch die Auswirkun-

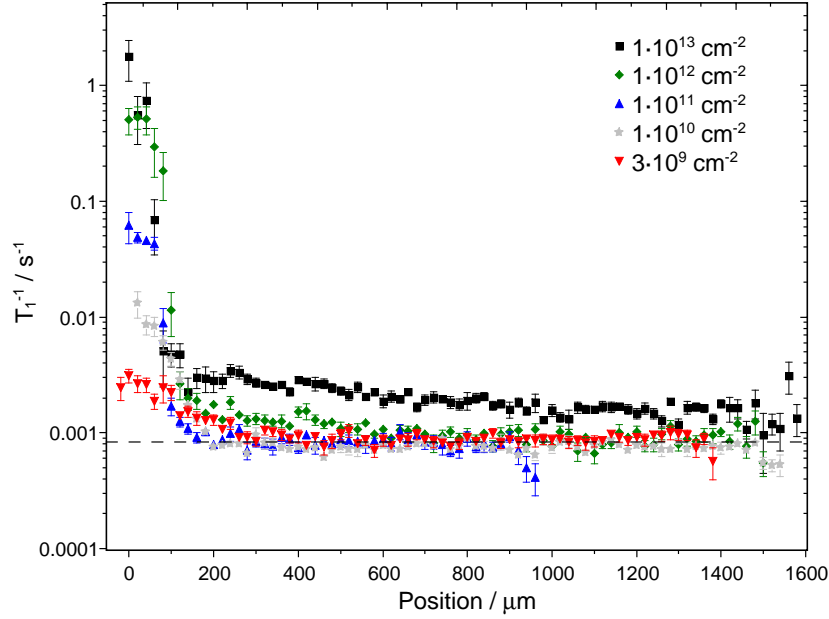


Abbildung 4.8: Relaxationsratenprofile der 550 MeV Nickel Serie. Eindringtiefe der Projektilen: 77  $\mu\text{m}$ .

gen eines eventuellen *Super Annealing* Effektes<sup>6</sup>, erfasst werden.

Die Schädigung im Bereich 3 ist von besonderer Relevanz, da die älteren NMR Daten [1] nur eingeschränkt eine Erhöhung der dortigen Relaxationsrate zeigten, während die Experimente der Materialforschungsgruppe eine sehr hohe Effizienz der Bildung von F-Zentren durch Sekundärstrahlung nachwiesen [48]. Wie in Abb. 4.12 zu sehen ist, kann nach Abschluß des Annealing Experiments ein deutlicher Rückgang der Relaxationsrate auch jenseits der Ioneneindringtiefe, etwa um den Faktor 5, festgestellt werden. Hierfür als Ursache kommt nur das Ausheilen von zuvor durch Sekundärstrahlung erzeugten Defekten in Frage.

Zusätzlich wurde, wie bereits oben erwähnt, die  $10^{11} \text{ C cm}^{-2}$  Probe erneut optimal justiert vermessen, das resultierende Relaxationsratenprofil wurde bereits in Abb. 4.5 gezeigt. Die zuvor als Bildgebungsartefakt interpretierte Erhöhung der Relaxationsraten zu Beginn des Profils bei den Proben der älteren Kohlenstoffserie stellte sich dabei als realer Effekt heraus. Als wahrscheinlichste Ursache wurde eine Verunreinigung des Ionenstrahls mit parasitären Ionen ermittelt. Da die Beobachtung der erhöhten Relaxationsraten jedoch erst einige Jahre nach der Bestrahlung mit Inbetriebnahme des verbesserten NMR Aufbaus erfolgte, war es nicht mehr möglich, dies näher zu untersuchen und die Vermutung zu verifizieren.

<sup>6</sup>Zu dem als *Super Annealing* bezeichneten Effekt siehe ausführlich Kapitel 4.3.2

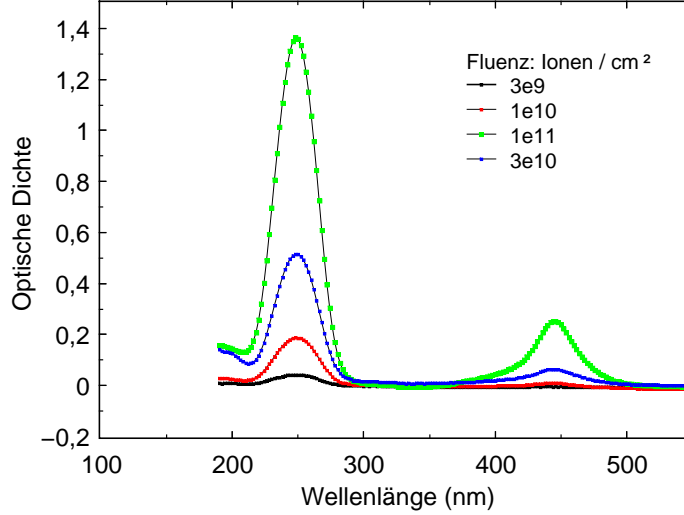


Abbildung 4.9: Optische Absorptionsspektren der 550 MeV Nickel Serie. Bei höheren Fluenzen ist der direkt bestrahlte Bereich zu stark verfärbt um ein auswertbares Spektrum aufnehmen zu können (Daten: K. Schwartz, GSI).

## Diskussion

Für schwere Ionen konnte bereits in [1] charakteristische Röntgenstrahlung der Projektile als wahrscheinlichste Ursache für die beobachtete Schädigung im indirekt bestrahlten Bereich identifiziert werden. Diese Erklärung wurde auch von neueren Untersuchungen untermauert [48]. Bei leichten Projektilen wie  $^{64}\text{Ni}$  ist deren Energie jedoch zu gering, um, wie beobachtet, mehrere Millimeter tief in das Target einzudringen.

Frisch bestrahlte Proben müssen nach der Bestrahlung mehrere Wochen abklingen, bis die von ihnen ausgehende Radioaktivität auf ein unbesorgliches Niveau abgefallen ist. Somit war eine offene Frage, ob die dafür verantwortlichen Kernprozesse auch für die Schädigung im indirekt bestrahlten Bereich verantwortlich sein könnten. Dazu wurde von der Materialforschungsgruppe die Sekundärstrahlung bei der zweiten Ni Strahlzeit hinter einem  $400\text{ }\mu\text{m}$  Dicken LiF Plättchen mittels eines Si-Halbleitendetektors direkt gemessen, wobei dieser nur auf Kernfragmente, nicht aber auf Photonen empfindlich war. Das resultierende Spektrum ist in Abb. 4.13 wiedergegeben. Die Daten wurden in [48] erstmals publiziert. Wie zu sehen ist, werden primär Teilchen mit Energien zwischen 2 und 7 MeV erzeugt, aber auch energetischere Fragmente mit Energien bis hin zu 28 MeV. Derartige Fragmente können durch Fragmentierung des Projektils oder den Zerfall von Compound-Kernen aus Projektil und Target entstehen [48].

Das in einer analogen Anordnung gemessene optische Spektrum im indirekt bestrahlten Bereich (Abb. 4.14) zeigt nur einen Absorptionspeak für einfache F-Zentren bei 250 nm und sonst keine weiteren Auffälligkeiten. Die gemessene Flächendichte für den sekundären Kristall ergab sich als  $n_F = 6.64 \cdot 10^{14}\text{ cm}^{-2}$ . Im direkt bestrahlten Bereich ergibt sich daraus eine Konzentration von  $6.64 \cdot 10^{16}\text{ cm}^{-3}$ , was etwa der F-Zentrenkonzentration einer mit 10 kGy bestrahlten Probe entspricht.



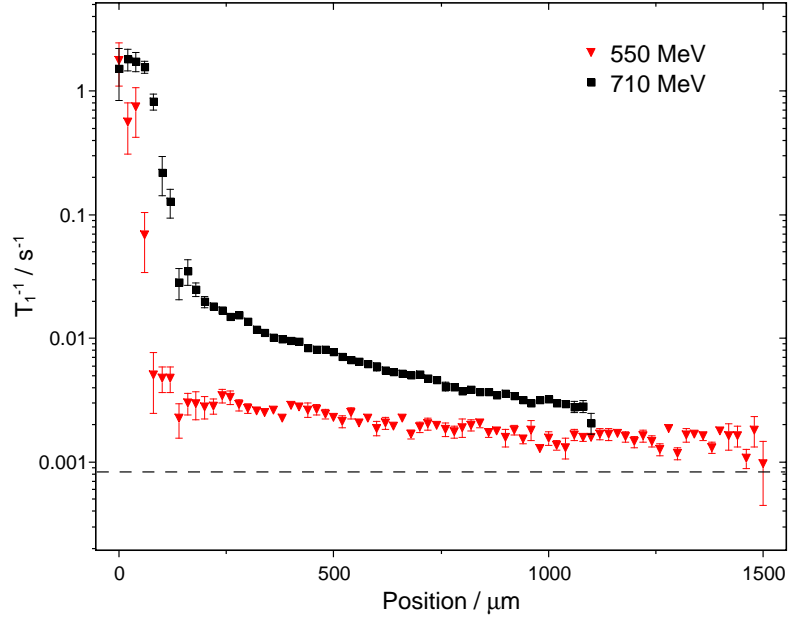


Abbildung 4.10: Relaxationsratenprofile zweier mit je  $10^{13}$   $^{64}\text{Ni}$  Ionen/ $\text{cm}^2$  bestrahlten LiF Kristalle. Die Projektilenergie betrug im ersten Fall 710 und im zweiten 550 MeV. Bei beiden Energien tritt im direkt bestrahltem Bereich bereits die Sättigung der F-Zentren Konzentration auf. Sehr deutlich ist die, im Vergleich zu allen anderen untersuchten Proben, extreme Erhöhung der Relaxationsrate jenseits der Ioneneindringtiefe zu sehen, die Anlass zu einer ganzen Reihe von Experimenten bot.

Auch aus den orstaufgelösten NMR Daten für den Bereich jenseits der Ioneneindringtiefe kann die deponierte Dosis über den in Kapitel 3.5.1, Abb. 3.6 aufgezeigten Zusammenhang bei hinreichend hoher Schädigung bestimmt werden, um ein detaillierteres Bild zu erhalten. In Abbildung 4.15 ist diese orts aufgelöst für beide mit  $10^{13} \text{ cm}^{-2}$  Ni bestrahlten LiF Proben aufgetragen.

Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass aus Kernreaktionen stammende Fragmente für die Schädigung in großer Tiefe bei leichten Projektilen verantwortlich sind. Gemäß kann die minimale Energie eines Projektils zum Überwinden der Coulomb Abstoßung wie folgt abgeschätzt werden [51]:

$$T = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 r_P} \frac{A_1 + A_2}{A_2 (\sqrt[3]{A_1} + \sqrt[3]{A_2})} \quad (4.2)$$

Dabei sind  $A_1$  und  $A_2$  die Massenzahlen von Projektil und Target und  $Z_1$  bzw.  $Z_2$  deren Kernladungszahl. Desweiteren steht  $r_P$  für den Protonenradius<sup>7</sup> und  $e$  für die Elementarladung<sup>8</sup>.

---

<sup>7</sup> $r_P = 1.3 \cdot 10^{-15} \text{ m}$

<sup>8</sup> $e = 1.602 \cdot 10^{-19} \text{ As}$

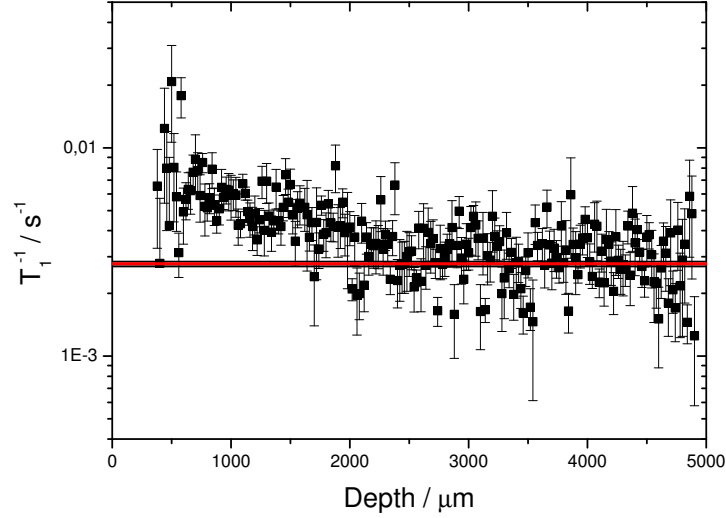


Abbildung 4.11: Relaxationsratenprofil eines durch Sekundärstrahlung geschädigten 4 mm dicken LiF Kristalls. Dieser war während der Bestrahlung am UNILAC hinter einem 400  $\mu\text{m}$  dicken LiF Plättchen angebracht, welches mit  $10^{13}$   $^{64}\text{Ni}$  Ionen/ $\text{cm}^2$  beschossen wurde. Noch 2.5 mm hinter der bestrahlten Oberfläche lässt sich eine erhöhte Konzentration paramagnetischer Defekte mittels NMR nachweisen.

Bei sämtlichen verwendeten Projektilen reicht die Energie aus, um Kernreaktionen hervorzurufen. Die beobachtete deutlich stärkere Schädigung bei Bestrahlung mit  $^{64}\text{Ni}$  der Energie 11.1 MeV/u gegenüber der zweiten  $^{64}\text{Ni}$  Strahlzeit mit nur 8.6 MeV/u steht damit gut in Einklang. Durch die höhere Energie der Projektilen erhöht sich ebenso die Wahrscheinlichkeit für das Zustandekommen von Kernreaktionen. Experimente, bei denen die Reaktion von  $^{12}\text{C}$  Projektilen mit diversen Zielkernen untersucht wurden, haben gezeigt, dass typische dabei produzierte Fragmente leichte Kerne wie etwa Helium, Lithium oder Beryllium mit einer maximal Energie von etwa 100 MeV sind [78]. Beispielhaft besitzen Heliumkerne mit diesen Energien in LiF Reichweiten zwischen 20  $\mu\text{m}$  (5 MeV) und 3 mm (100 MeV). Sie könnten somit das ausschließliche Auftreten einfacher F-Zentren bis in wenige mm Tiefe gut erklären. Bei schweren Kernen, wie Uran, haben die Fragmente zwar eine Energie von ca. 200 MeV. Die mit SRIM berechnete Reichweite solcher Fragmente ist mit 20  $\mu\text{m}$  jedoch zu gering, um die beobachtete Schädigung von mehr als einige 100  $\mu\text{m}$  erklären zu können. Mit einem typischen Wirkungsquerschnitt von etwa  $\sigma \sim 1$  barn schätzen Sorokin et. al. die relative Anzahl der Reaktionen pro Flächeneinheit als  $10^{-3} \cdot \Phi$  ab [48]. Bei einer Fluenz  $\Phi$  von  $10^{13}$  Ionen pro  $\text{cm}^2$  wären das für den Fall der Ni bestrahlten Probe somit eine signifikante Anzahl von ungefähr  $10^{10}$  Reaktionen pro  $\text{cm}^2$ .

Die Relaxationsratenprofile in Abb. 4.10 und 4.11 zeigen einen kontinuierlichen Abfall von  $T_1^{-1}$  über den gesamten indirekt bestrahlten Bereich. Kernfragmente müssen dafür in einem breiteren energetischen Spektrum vorliegen, um keine diskreten Stufen erkennen zu lassen.

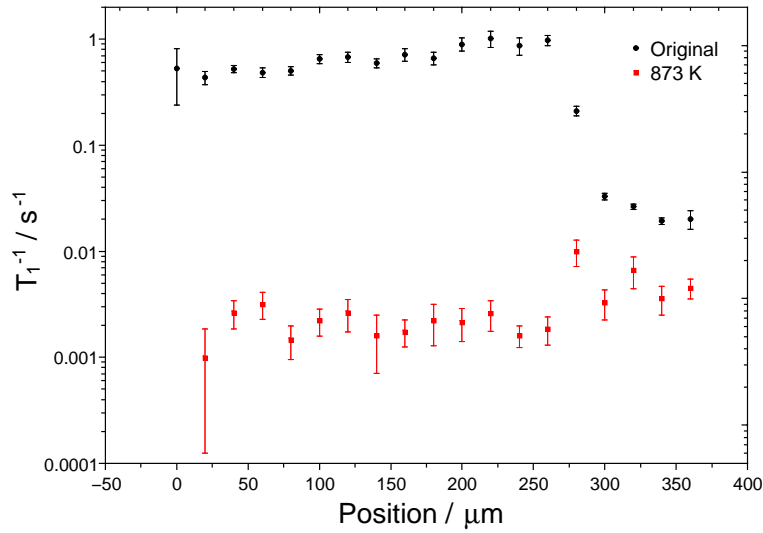


Abbildung 4.12: Relaxationsratenprofile des mit  $2.5 \cdot 10^{13} \text{ C cm}^{-2}$  bestrahlten LiF Kristalls im Zustand nach der Bestrahlung (schwarz) und nach Ausheilen des Kristalls bei 833 K (rot). Deutlich ist ein Rückgang der Relaxationsrate auch jenseits der Ioneneindringtiefe festzustellen.

### Fazit

Bei der Untersuchung von Strahlenschäden durch Sekundärstrahlung bietet die NMR den Vorteil eines einfachen orts aufgelösten Analyseverfahrens. Die Mechanismen der Defekterzeugung sind die gleichen wie bei direkter Bestrahlung mit Photonen oder Ionen. Die vorliegenden Daten zeigen, dass bei schweren Projektilen charakteristische Röntgenstrahlung für die beobachtete Schädigung verantwortlich ist, während bei leichten Kernen die Zerfallsprodukte von Kernreaktionen dominant sind. Mit der NMR können hier jedoch nur die Nachwirkungen dieser Prozesse auf die Probe untersucht werden. Da die entstehende Sekundärstrahlung direkt beobachtet werden kann, muß die eigentliche Ursache mit den Mitteln der Kernphysik untersucht werden.

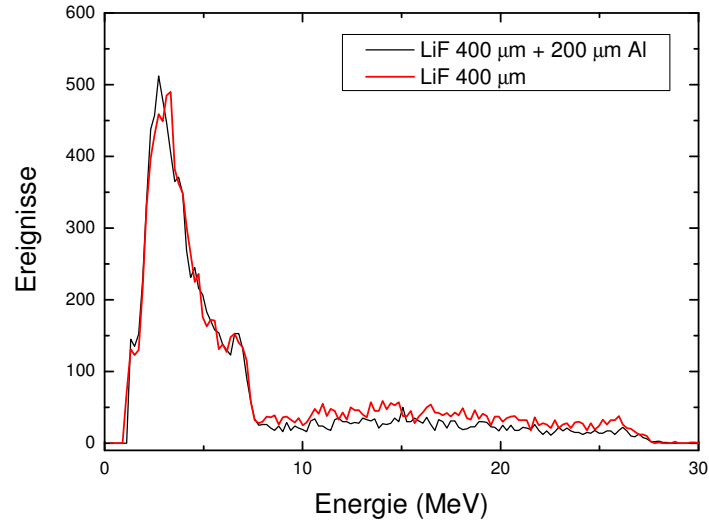


Abbildung 4.13: Spektrum der Sekundärstrahlung, gemessen hinter einem mit 550 MeV  $^{64}\text{Ni}$  bestrahltem LiF Kristall (Daten: K. Schwartz, GSI).

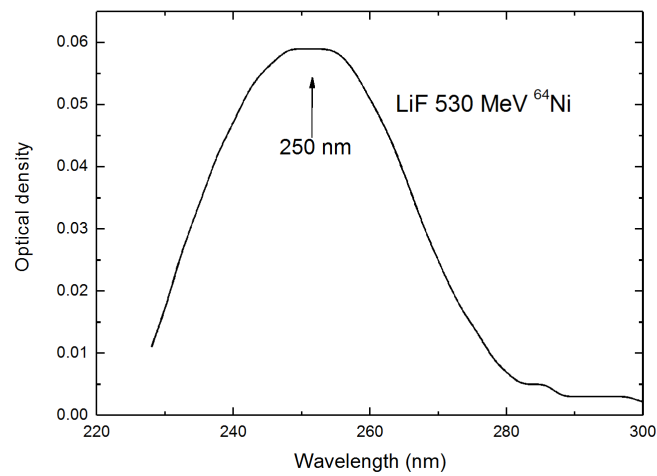


Abbildung 4.14: Optisches Absorptionsspektrum, gemessen in einem 3 mm dicken LiF Kristall, welcher während der Bestrahlung hinter einem weiteren, 400  $\mu\text{m}$  dicken, LiF Plättchen platziert war. Es ist nur eine einfache F-Zentren Absorptionslinie bei 250 nm zu erkennen. Fluenz:  $10^{13} \text{ cm}^{-2}$ , Projektil 550 MeV  $^{64}\text{Ni}$  (Abbildung und Daten: K. Schwartz, GSI).

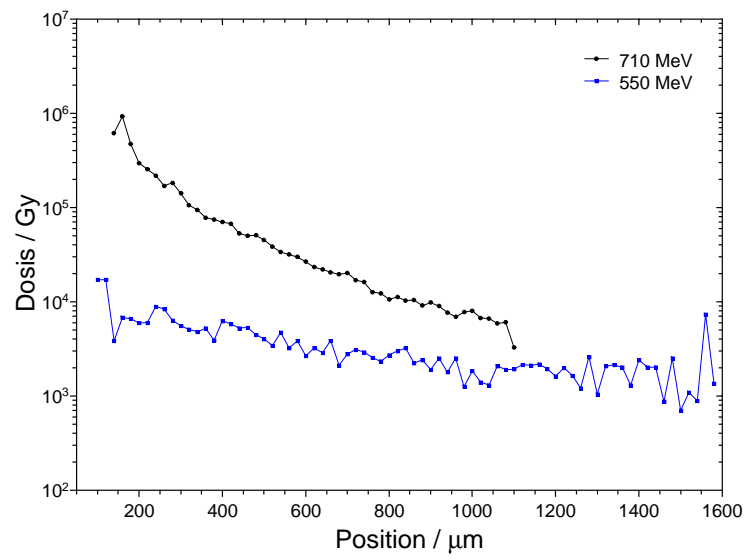


Abbildung 4.15: Deponierte Dosis im indirekt bestrahlten Bereich in Abhängigkeit von der Eindringtiefe für beide  $10^{13} \text{ cm}^{-2}$  Ni Proben.

#### 4.1.4 Messungen der Spin-Spin Relaxationszeit $T_2$

Bei der Spin-Spin Relaxationszeit  $T_2$  in LiF bestand eine Diskrepanz zwischen dem aus der Literatur bekannten Wert von 8  $\mu\text{s}$  [79] und dem in unserem Institut gemessenen Wert von 56  $\mu\text{s}$ , welcher aus einer in [1] publizierten orts aufgelösten Messung an einer mit  $10^{12} \text{ C / cm}^2$  bestrahlten LiF Probe entstammt. Aufgrund der Wichtigkeit der Spin-Spin Relaxationszeit  $T_2$  zur Bestimmung des Spindiffusionskoeffizienten  $D_s$ , wurden deshalb weitere derartige Experimente an LiF Proben durchgeführt. Zwar ist es möglich,  $T_2$  aus der Linienbreite des Spektrums zu bestimmen, da diese jedoch unter anderem durch instrumentelle Effekte verbreitert sein kann, wurde hier jeweils eine Hahn Echo Pulssequenz verwendet, bei welcher die Wartezeit  $\tau$  vor dem refokussierenden Puls variiert wurde. Sämtliche Werte wurde an  $^{19}\text{F}$  gemessen.

Die untersuchten Kristalle umfassen die  $3 \cdot 10^{11}$  Bi SIS 2011 *stopper* Probe, welche sowohl orts aufgelöst als auch in einem 7.05 T Kyromagneten<sup>9</sup> vermessen wurde und in diesem ansonsten noch mit jeweils  $2 \cdot 10^{12}$  Au und  $2 \cdot 10^{12}$  Pb bestrahlte Kristalle sowie die  $3 \cdot 10^{11}$  Xe SIS 2008 *stopper* Probe. Außerdem wurde, im gleichen Kryomagneten, das  $T_2$  einer molekularen  $\text{F}_2$  Linie in einer mit  $2 \cdot 10^{12}$  Au bestrahlten Probe gemessen, was in Abschnitt 4.4.1 näher diskutiert wird. In Tabelle 4.1 sind alle Ergebnisse zusammengestellt, während Abb. 4.16 das orts aufgelöste  $T_2$  Profil der Bi SIS 2011 *stopper* Probe zeigt. Wie in Abb. 4.2 zu sehen war, ist etwa die Hälfte des Kristalls sehr stark geschädigt. Das  $T_2$  Profil zeigt jedoch, wie auch schon in [1] beobachtet wurde, keinerlei Ortsabhängigkeit.

Fluenz / $\text{cm}^{-2}$	Projektil	Dosis	$T_2$ / $\mu\text{s}$	Kommentar
unbest.	-	-	8	aus [79]
$10^{12}$	133 MeV $^{12}\text{C}$	329 kGy	$53.5 \pm 1.5$	aus [1], orts aufgelöst
$2 \cdot 10^{12}$	2.19 GeV $^{197}\text{Au}$	27 MGy	$17.8 \pm 2.1$	
$2 \cdot 10^{12}$	1.78 GeV $^{208}\text{Pb}$	14.19 MGy	$10.8 \pm 0.7$	
$3 \cdot 10^{11}$	21.1 GeV $^{130}\text{Xe}$	2 MGy	$24.1 \pm 5.3$	SIS 2008 <i>stopper</i>
$3 \cdot 10^{11}$	43 GeV $^{209}\text{Bi}$	3.3 MGy	$16.6 \pm 0.25$	SIS 2011 <i>stopper</i> Splitter
$3 \cdot 10^{11}$	43 GeV $^{209}\text{Bi}$	3.3 MGy	$< 11.2 > \pm 0.18$	SIS 2011 <i>stopper</i> , orts aufgelöst

Tabelle 4.1: Ergebnisse aller in diesem Projekt durchgeführten  $T_2$  Messungen. Die orts aufgelösten Messungen wurden bei 3.8 T die Experimente im homogenen Kyromagneten bei 7 T durchgeführt.

Damit lässt sich, wie eingangs erläutert, der Spindiffusionskoeffizient  $D_s$  abschätzen gemäß Gl. 3.22:

$$D_s \approx \frac{g^2}{50 \cdot T_2} \quad (4.3)$$

Mit den obigen  $T_2$  Zeiten und dem minimalen Fluor-Fluor Abstand 2.8 ergibt sich ein  $D_s$ , welcher im Bereich zwischen  $2 \cdot 10^{-16}$  und  $3 \cdot 10^{-17} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$  liegt. Alternativ lässt sich der Spindiffusionskoeffizient auch theoretisch mittels eines von Lowe ausge-

---

<sup>9</sup> Lena

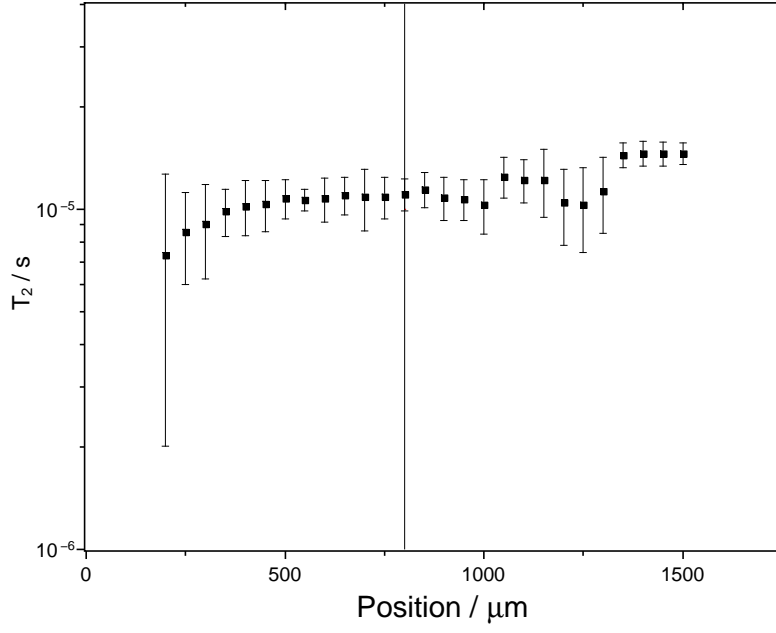


Abbildung 4.16: Ortsaufgelöstes  $T_2$  Profil der  $3 \cdot 10^{11}$  Bi SIS 2011 *stopper* Probe. Den Übergang zwischen direkt und indirekt bestrahltem Bereich markiert die Linie in der Mitte des dargestellten Profils.

arbeiteten Weges über einen Dichtematrix Formalismus bestimmen [80]. Man erhält damit einen gut übereinstimmenden Wert von  $D_s = 4.8 \cdot 10^{-16} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$ .

## 4.2 Strukturaufklärung mittels Field-Cycling NMR

Wie einleitend erwähnt, lag ein Schwerpunkt dieser Arbeit auf der angedachten Defektstrukturaufklärung mittels Field-Cycling NMR, was sich als weit komplexer und insbesondere auch weniger ergiebig herausstellte als ursprünglich angedacht. Wie in Abschnitt 3.5.1 dargestellt, lässt sich die Spin Gitter Relaxation an paramagnetischen Zentren durch eine Relaxations-Diffusions-Gleichung (R.D.G) beschreiben:

$$\frac{\delta m(\vec{r}, t)}{\delta t} = D_s(\vec{r}) \nabla^2 m(\vec{r}, t) - C(B_{ev}) \sum_i \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}_i|^6} m(\vec{r}, t) \quad (4.4)$$

Der Spindiffusionskoeffizient  $D_s$  erhält eine Ortsabhängigkeit durch die Unterdrückung der Spindiffusion in der direkten Umgebung eines Zentrums, während dessen Beitrag zur Relaxation durch den Abfall mit der 6. Potenz auf seine direkte Umgebung begrenzt ist. Nur durch die Spindiffusion können die paramagnetischen Defekte die Magnetisierung auf einem globalen Level dominieren. Somit ist, außer der oben Beschriebenen starken Feldabhängigkeit, auch ein starker Einfluss der Verteilung der Defekte zu erwarten. Durch Messung der feldabhängigen Relaxationszeiten für unterschiedliche Defektverteilungen sollten, so die Vermutung, Rückschlüsse auf diese möglich sein. Außer der eingangs erwähnten Messung von Thomas Klempt an einer einzelnen Probe und weiterer Testmessungen an schwerionenbestrahltem LaF<sub>3</sub> in der AG Fujara gab es zuvor keine Anwendung von FC-NMR auf diesem Gebiet.

Einer der wesentlichen Projektpunkte war es also, durch systematische Messungen zu klären, ob Field-Cycling NMR wie erwartet in der Lage ist, einen wesentlichen Beitrag zur Aufklärung der Defektverteilung in strahlengeschädigten Materialien zu leisten. Bereits meine Master Arbeit [4], der oben bereits erwähnte Bau eines mechanischen, orts aufgelösten FC Spektrometers, diente der Vorbereitung dieser Aufgabe.

Die bisher veröffentlichten analytischen Lösungen der Relaxations-Diffusions-Gleichung setzen alle, aufgrund dazu notwendiger Vereinfachungen, eine homogenen Defektverteilung voraus, was bei schwerionenbestrahlten Proben nicht zutreffend ist. Durch die numerische Lösung der Gleichung lässt sich dieses Problem, dank der mittlerweile allgemeinen Verfügbarkeit hinreichend leistungsfähiger Computer, jedoch umgehen. Deshalb wurden begleitend zu diesem Messprogramm die beiden einleitend erwähnten und von mir betreuten Master Arbeiten mit theoretischem Schwerpunkt von Simon Quittek [5] und Kai-Christian Meyer [6] durchgeführt, welche beide Simulationsrechnungen zur Spin-Gitter Relaxation in LiF beinhalteten. Da die Defektverteilung im Bereich innerhalb der Ioneneindringtiefe in LiF relativ gut bekannt ist, sollten an den dort gemessenen Daten die Modelle verifiziert und optimiert werden, um anschließend mit deren Hilfe Aussagen über die Defektstruktur im Bereich jenseits der Ioneneindringtiefe machen zu können.

Die Ergebnisse dieser Arbeiten werden, soweit für das Verständnis der Ergebnisse notwendig, hier kurz zusammengefasst. Ansonsten sei auf die jeweiligen Originalarbeiten verwiesen.

### 4.2.1 FC Messung durch Th. Klempt

Eine wichtige Vorarbeit für diese Studie stellte die FC Messung von Thomas Klempt dar, welche in seiner Dissertation [18] und in [38] publiziert ist. Für den einfacheren Vergleich dieser Messung mit den von uns gemessenen Daten und zwecks ihrer Nutzung als Referenz für Simulationsrechnungen soll sie auch hier in Abb. 4.17 kurz wiedergeben werden. Sie wurde an einer mit  $\gamma$  Quanten bestrahlten LiF Probe mit einer Dosis von 272 kGy am FC 1 Spektrometer der AG Fujara durchgeführt. Durch die Art der Bestrahlung wies diese Probe somit eine homogene Defektverteilung auf. Die FC Daten wurden durch einige, in konventionellen Hochfeldspektrometern gemessene, Punkte für Felder oberhalb von 1 Tesla ergänzt.



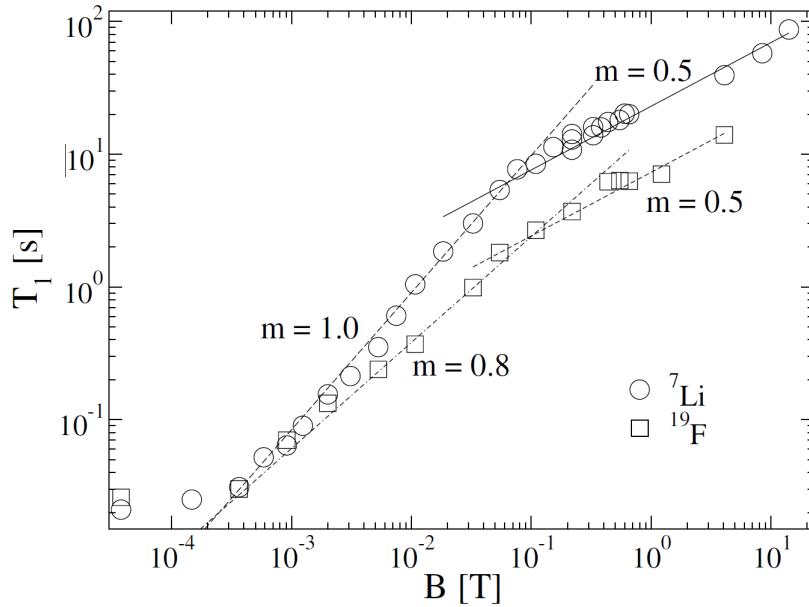


Abbildung 4.17: FC Messung aus [38] an einem mit  $\gamma$  Quanten und einer Gesamtdosis von 272 kGy bestrahlten LiF Kristall.

#### 4.2.2 Messungen der Spin-Gitter-Relaxations-Dispersion

Die folgende beiden Tabellen geben einen Überblick über alle mit dem orts aufgelösten mechanischen oder den elektronischen Field-Cycling Spektrometern vermessenen Proben. Teilweise wurden diese durch weitere Datenpunkte aus Messungen an konventionellen Hochfeldspektrometern ergänzt. Aus Platzgründen wird im folgenden Abschnitt nur eine Auswahl als Graph wiedergegeben, die vollständigen Daten sind unter anderem auf dem Arbeitsgruppenserver *Element* und vom Autor archiviert und können auf Nachfrage jederzeit zur Verfügung gestellt werden. Bei allen Proben handelte es sich um LiF Kristalle. Die Auswahl sollte möglichst den kompletten Dosisbereich abdecken und gleichzeitig vergleichende Messungen an Proben mit ähnlicher Dosis, aber unterschiedlichen Defektverteilungen, beinhalten.

#### 4.2.3 Unbestrahltes LiF

Zusätzlich zu den bestrahlten Proben wurde zum Vergleich auch ein nicht beschädigter LiF Kristall mit dem orts aufgelösten FC Spektrometer untersucht. Hier wird die Relaxation nur über die in der Probe verteilten intrinsischen paramagnetischen Verunreinigungen verursacht. Der Kristall besitzt ein  $T_1$  von etwa 400 s bei 3.8 T, womit er zu den unreineren der im Projekt verwendeten gehörte<sup>10</sup>. Wie erwartet zeigten die orts aufgelösten Messungen keine Abweichungen über die gesamte Probe, weshalb in Abb. 4.18 lediglich die Spin-Gitter Relaxationszeit für eine Position geplottet ist<sup>11</sup>. Im vermessenen Feldbereich zeigt sich für kleine Felder ein nahezu feldunabhängiger Verlauf, während oberhalb vom 0.1 T gilt  $T_1 \propto B_{\text{eff}}^{0.5}$ .

<sup>10</sup>Siehe dazu die Zusammenstellung in Anhang A.1

<sup>11</sup>In der elektronischen Sammlung meiner Messdaten wird dies Probe als LiF2010ub bezeichnet.

Fluenz	Projektil	Dosis	Feldbereich	Kommentar
$3 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$	1.78 GeV $^{208}\text{Pb}$	0.52 MGy	0.015 - 6.3 T	
$1 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$	710 MeV $^{64}\text{Ni}$	41 MGy	0.125 - 6.3 T	
$1 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$	550 MeV $^{64}\text{Ni}$	43 MGy	0.015 - 6.3 T	
$1 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$	550 MeV $^{64}\text{Ni}$	0.04 MGy	0.25 - 6.3 T	
$5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$	2.19 GeV $^{197}\text{Au}$	68 MGy	0.025 - 6.3 T	
$3 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$	22.1 GeV $^{130}\text{Xe}$	-	0.015 - 6.3 T	SIS 2008, <i>unten</i>
unbestrahlt	-	-	0.015 - 6.3 T	

Tabelle 4.2: Ortsaufgelöste FC Daten, gemessen an LiF Kristallen im indirekt bestrahlten Bereich jenseits der Ioneneindringtiefe. Die Dosis bezieht sich jeweils auf die gesamte Probe einschließlich des direkt bestrahlten Bereichs.

Fluenz	Projektil	Dosis	Feldbereich	Kommentar
$2.5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$	133 MeV $^{12}\text{C}$	8.23 MGy	0.2 mT - 7.05 T	$^7\text{Li}$ , $^{19}\text{F}$
$1 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$	133 MeV $^{12}\text{C}$	33 kGy	0.038 - 6.3 T	omFC Spek.
$1 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$	710 MeV $^{64}\text{Ni}$	41 MGy	6 mT - 3.8 T	
-	10 MeV Elektronen	1 MGy	0.2 mT - 7.05 T	
$2 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$	2.19 GeV $^{197}\text{Au}$	27 MGy	24 mT - 0.73 T	$^7\text{Li}$
$6 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$	2.19 GeV $^{197}\text{Au}$	8.18 MGy	0.2 mT - 7.05 T	
$3 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$	2.19 GeV $^{197}\text{Au}$	4.09 MGy	1 mT - 3.8 T	
$2 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$	1.78 GeV $^{208}\text{Pb}$	28.4 MGy	1.3 mT - 8.35 T	$^7\text{Li}$ , $^{19}\text{F}$
$3 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$	43 GeV $^{209}\text{Bi}$	3.3 MGy	1.2 mT - 0.57 T	SIS, <i>stopper</i>
$3 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$	43 GeV $^{209}\text{Bi}$	1.16 MGy	1.2 mT - 6.3 T	SIS, <i>hinten</i>
$3 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$	22.1 GeV $^{130}\text{Xe}$	2 MGy	2.4 mT - 8.35 T	SIS, <i>stopper</i> , $^7\text{Li}$ , $^{19}\text{F}$
$3 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$	22.1 GeV $^{130}\text{Xe}$	0.9 MGy	0.01 - 0.57 T	SIS, <i>mitte</i> temperaturabhängig

Tabelle 4.3: FC Daten aus dem direkt bestrahltem Bereich.  $T_1$  Zeiten oberhalb von 0.75 T wurden in Cryomagneten gemessen. Die mit  $1 \cdot 10^{11} \text{ C} / \text{cm}^2$  bestrahlte Probe konnte, aufgrund der relativ langen  $T_1$  Zeiten, mit dem orstaufgelösten mechanischen Field-Cycling untersucht werden.

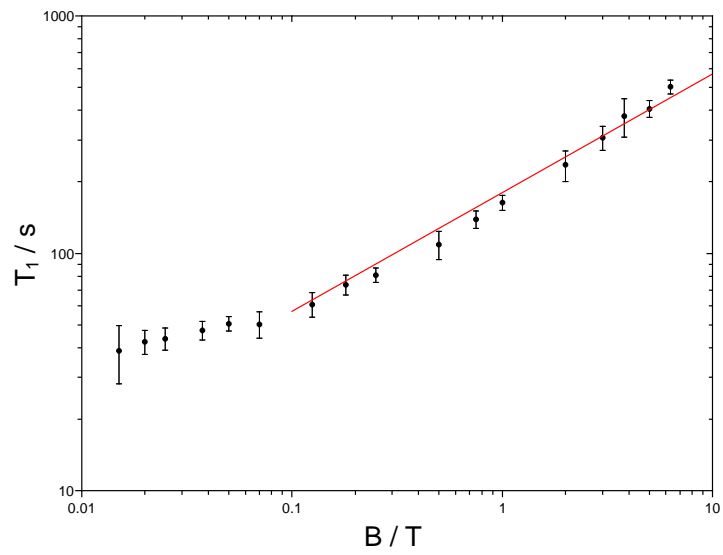


Abbildung 4.18: FC Daten für einen unbestrahlten LiF Kristall. Die rote Linie repräsentiert eine Steigung von  $m=0.5$

## 4.2.4 Direkt bestrahlter Bereich

Die folgende Serie von Graphen, Abb. 4.19 bis 4.22 zeigt jeweils die  $T_1$  Profile von mit Dosen zwischen 1 und 8 MGy bestrahlten LiF Kristallen mit unterschiedlichen Defektverteilungen. Alle Relaxationszeiten stammen aus dem direkt bestrahlten Bereich, Proben mit ähnlichen Dosen sind jeweils zusammen dargestellt. Wie zu erkennen ist, zeigt sich kein qualitativ unterschiedlicher Verlauf, alle Proben weisen eine höhere, gegen eins gehende Steigung im niederen Feldbereich und eine Steigung von etwa 0.5 im Hochfeldbereich auf. Einzig die absolute Defektkonzentration ist für die Position des Übergangs zwischen beiden Bereichen von Relevanz. Bei höheren Dosen erfolgt dieser bei höheren Evolutionsfeldern. Wie oben in Abschnitt 3.5.1 dargestellt entspricht dies dem theoretisch vorhergesagten Verhalten.

Bei der im ersten Graph, Abb. 4.19, dargestellten Probe ( $3 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2} {}^{209}\text{Bi}$  hinten (43 GeV)) war es aufgrund des relativ langen  $T_1$  möglich, weitere Punkte im Hochfeldbereich mit dem mechanischen Field-Cycling zu messen, die durch weitere Datenpunkte aus Messungen an konventionellen Hochfeldspektrometern ergänzt werden konnten. Im damit abgedeckten besonders weiten Feldbereich gelang es, alle vier theoretisch vorhergesagten Steigungen nachzuweisen<sup>12</sup>.

Abbildung 4.20 zeigt die FC Messungen an zwei mit fast identischer Dosis bestrahlten Proben, die sich aber deutlich in ihrer Defektverteilung unterscheiden. In dem mit Kohlenstoff bestrahlten Kristall liegt aufgrund der sehr hohen Fluenz von  $2.5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  durch ein Überlappen der Schadenszonen um die Ionenspuren sowie dem vergleichsweise niedrigen LET (0.3-1.3 keV/nm) und dem Energieeintrag pro Projektil eine quasi homogene Defektverteilung vor. Bei der mit Gold bestrahlten Probe wird die geringere Fluenz von  $6 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$  durch die höhere pro Projektil deponierte Dosis kompensiert. Durch den hohen LET von 23-26 keV/nm kommt es, zusätzlich zur Anordnung der Punktdefekte um weniger Ionenspuren, zur Ausbildung einer stark geschädigten Kernzone. Trotz dieses unterschiedlichen Schadensbildes ist die Feldabhängigkeit beider Proben fast identisch.

Der dritte Graph, Abbildung 4.21, zeigt den gleichen Sachverhalt. In diesem werden die Field-Cycling Daten einer mit Elektronen bestrahlten Probe (1 MGy) mit homogenem Schadensbild mit zwei jeweils am SIS (Bi) und UNILAC (Au) mit Schwerionen beschossenen Kristallen ähnlicher Dosis verglichen. Wieder zeigt sich auch bei geringerer Dosis eine weitestgehend gleiche Feldabhängigkeit trotz unterschiedlicher Defektverteilung. Lediglich im niederen Feldbereich zeigt die mit Elektronen bestrahlte Probe nicht den bei einer Bestrahlung mit  ${}^{209}\text{Bi}$  ( $3 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ ) wahrscheinlich zu erkennenden Übergang zu einer  $T_1 \sim B^0$  Abhängigkeit<sup>13</sup>.

Im vierten Graphen sind die am SIS bestrahlten Proben miteinander verglichen. An der mit Xe bestrahlten Probe wurden FC Messungen sowohl mit  ${}^7\text{Li}$  als auch  ${}^{19}\text{F}$  als Sondenkern durchgeführt.

Die bisher gezeigten Proben fallen alle in den höheren Dosis Bereich, in dem gilt:  $T_1^{-1} \propto D_E$ . In diesem Bereich beginnen sich bei schweren Ionen die Halos der Ionenspuren, in welchen sich die F-Zentren befinden, zu überlappen. Im letzten Graph Abb. 4.23 wird die  $T_1$  Dispersion einer mit  $10^{11} \text{ C}$  Ionen pro  $\text{cm}^2$ , also mit einer vergleichsweise geringen Dosis von 33 kGy, bestrahlten LiF Probe gezeigt. Diese entstammt dem niedrigeren Dosisbereich, in welchem eine  $T_1^{-1} \propto \sqrt{D_E}$  Abhängigkeit gefunden wurde. Hier liegt somit eine niedrige und zugleich inhomogene F-Zentren Verteilung vor. Der mittlere Energieverlust war nicht für die Ausbildung einer schwer geschädigten Kernzone ausreichend. Auch diese Probe weist das gleiche Verhalten auf, das bereits in den vorhergehenden Graphen an mit höherer Dosis bestrahlten Proben demonstriert wurde. Die relativ langen  $T_1$  Zeiten auch innerhalb der Ioneneindringtiefe machten es möglich, sämtliche Punkte mit dem mechanischen FC zu messen. Hierbei wurden dafür nur wenige Positionen im Zentrum des direkt bestrahlten Bereichs ausgewählt und kein ganzes räumliches Relaxationsratenprofil aufgenommen.

<sup>12</sup>Siehe dazu Abb. 3.5, Kapitel 3.5.1

<sup>13</sup>Dazu im Vergleich 4.19, in welcher die gleichen, an der Bi hinten Probe gemessenen, Daten aufgetragen sind.

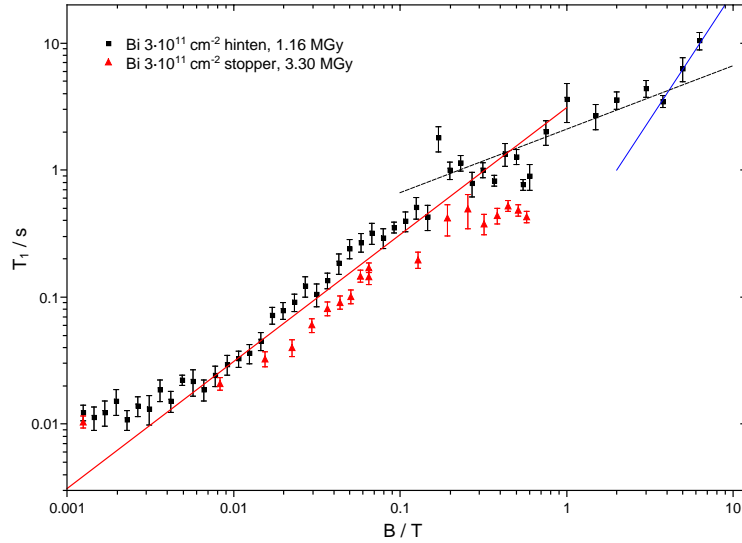


Abbildung 4.19: FC Daten, ergänzt durch weitere an konventionellen Hochfeldspektrometern gemessenen Punkte, an zwei Proben des am SIS mit Bi bestrahlten LiF Stapels. Alle theoretisch vorhergesagten Bereiche unterschiedlicher Steigung sind sichtbar. Von links nach rechts: rote Linie  $m=1$ , schwarz-gestrichelte Linie  $m=0.5$ , blaue Linie  $m=2$

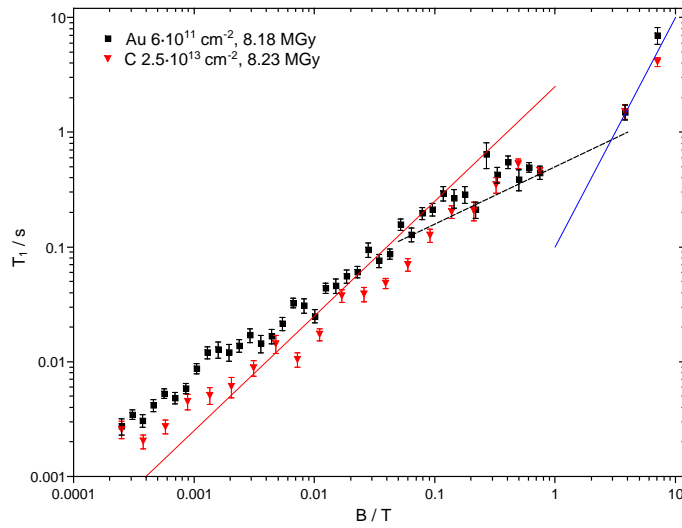


Abbildung 4.20: Vergleich einer Kohlenstoff bestrahlten Probe mit hoher Fluenz und niedrigem Energieverlust pro Spur und einer mit Gold bestrahltem Probe mit hohem Energieverlust und niedrigerer Fluenz. Die unterschiedliche Defektverteilung hat keinen Einfluss auf die Dispersion. Von links nach rechts: rote Linie  $m=1$ , schwarz-gestrichelte Linie  $m=0.5$ , blaue Linie  $m=2$

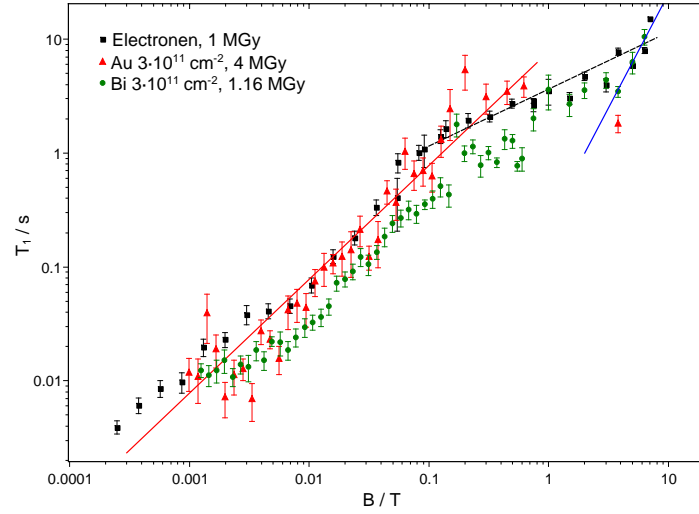


Abbildung 4.21: Vergleich einer homogen mit Elektronen bestrahlten Probe (1 MGy), mit jeweils einem am SIS (0.84 MGy) und am UNILAC (4 MGy) bestrahlten LiF Kristall mit ähnlichen Dosen. Von links nach rechts: rote Linie  $m=1$ , schwarz-gestrichelte Linie  $m=0.5$ , blaue Linie  $m=2$

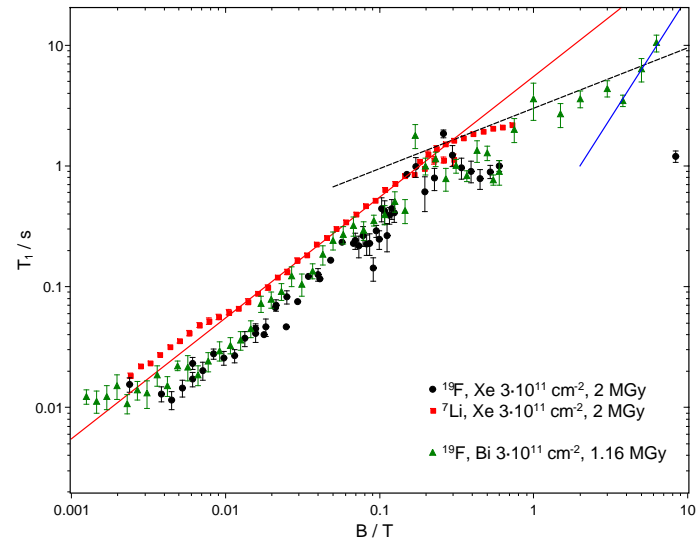


Abbildung 4.22:  $T_1$  Dispersion für die beiden SIS bestrahlten Proben *stopper*. Für  $3 \cdot 10^{11}$  Xe SIS sind sowohl die  $^7\text{Li}$  als auch  $^{19}\text{F}$  Daten gezeigt. Von links nach rechts: rote Linie  $m=1$ , schwarz-gestrichelte Linie  $m=0.5$ , blaue Linie  $m=2$

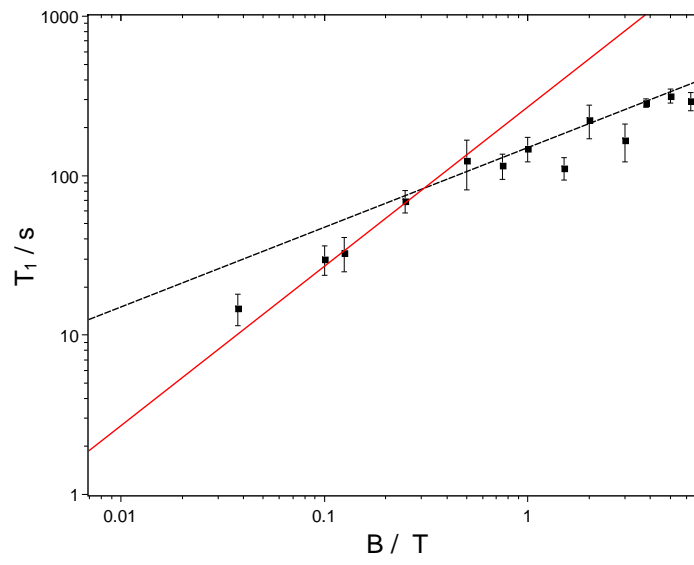


Abbildung 4.23:  $T_1$  Dispersion der mit  $10^{11}$  C Ionen pro  $\text{cm}^2$  bestrahlten LiF Probe. Die rote Linie repräsentiert eine Steigung von  $m=1$ , die schwarze Linie von  $m=0.5$ .

## 4.2.5 Indirekt bestrahlter Bereich

Die orts aufgelöst im indirekt bestrahlten Bereich gemessenen Profile zeigen qualitativ das gleiche Verhalten wie im direkt bestrahlten Bereich. Aufgrund der hier niedrigeren Defektkonzentrationen ist nur bei wenigen Proben überhaupt eine signifikante ortsabhängige Dispersion zu beobachten, wie in Tabelle 4.3 vermerkt ist. In den nächsten beiden Abschnitten werden drei Proben mit diesem Verhalten näher betrachtet.

### $1 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ Ni in LiF}$

Am deutlichsten war eine ortsabhängige Erhöhung der Relaxationsraten bei zwei mit  $1 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  Ni bestrahlten LiF Kristallen zu beobachten, die deswegen auch für Field-Cycling Messungen am interessantesten waren. Zuerst wurde, sehr früh im Projekt, die mit einer Projektilenergie von 11.4 MeV/u beschossene Probe untersucht, welche von allen die stärkste Schädigung im Bereich jenseits der Ioneneindringtiefe aufwies, und Anlaß zur Bestrahlung einer ganzen Serie von Kristallen mit diesem Projektil bot<sup>14</sup>. Diese unerwartet hohen Raten bedingten allerdings auch, dass die Grenzen des Messbereichs des orts aufgelösten Field-Cycling Spektrometers erreicht und teilweise auch überschritten wurden. Bereits während der Messung wurde das Experiment, nach Erreichen eines Evolutionsfeldes von 0.125 T, vorzeitig abgebrochen, da  $T_1$  zu kurz wurde, um noch brauchbare Ergebnisse erzielen zu können. Die gewonnenen Relaxationsratenprofile sind in Abbildung 4.24 wiedergegeben. Die teilweise außerhalb der Limits des Spektrometers liegenden Datenpunkte am linken Rand wurden hierfür weggelassen. Der vollständige Graph wird im Anhang, Abschnitt B, weiter behandelt. Auffällig ist auch die große Streuung der Datenpunkte bei einem Evolutionsfeld von 2 T. Hier war der erzielbare Kontrast, sowohl bei Messungen mit als auch ohne Vorpolarisation, durch die ungünstige lokale Gleichgewichtsmagnetisierung relativ schlecht.

Wie oben erwähnt, war bei der Bestrahlung der restlichen Ni Serie durch den Ausfall einer Stufe des UNILAC nur eine Projektilenergie von 8.6 MeV/u möglich, was zu nicht völlig vergleichbaren Resultaten führte. Auch diese Serie beinhaltete eine weitere Probe der Fluenz  $1 \cdot 10^{13} \text{ Ni/cm}^2$ . Abbildung 4.25 zeigt die mit unterschiedlichen Evolutionsfeldern aufgenommenen Relaxationsratenprofile jenseits der Ioneneindringtiefe auch dieses LiF Kristalls. Es ist zu sehen, dass sich diese sehr von der 11.4 MeV/u Probe unterscheidet, sowohl was die Relaxationsraten, aus den in 4.1.3 genannten Gründen, als auch die Dispersion betrifft. Durch die längeren  $T_1$  Zeiten war es hier möglich, den vollständigen Feldbereich des Spektrometers auszunutzen.

Im Gesamten gesehen lassen sich die Profile in Abb. 4.25 als sich in Richtung größerer Eindringtiefen schließender "Besen" beschreiben. Diese Form lässt sich erklären, wenn man die  $T_1$  Zeiten über das Evolutionsfeld aufträgt, gleich der Darstellung in Abschnitt 4.2.4. In den nächsten drei Abbildungen, Abb. 4.26 bis 4.28, sind für ausgewählte Positionen zu Beginn, in der Mitte und am Ende dieses Profils, die  $T_1$  Daten auf diese Weise geplottet. Mit zunehmendem Abstand von der bestrahlten Oberfläche weist jede dieser Positionen eine niedrigere Defektkonzentration auf. Es fällt auf, dass bei allen Graphen im Hochfeldbereich die Steigung deutlich unter 0.5 liegt. Es ist außerdem zu sehen, dass sich der Übergang zwischen dem Bereich großer Steigung bei niedrigeren Feldstärken und dem Bereich kleiner Steigung bei hohen Evolutionsfeldern ebenso wie im direkt bestrahlten Bereich mit sinkender Defektkonzentration weiter zu kleinen Feldern hin verlagert. Bei der relativ hohen Defektkonzentration ist somit bei niedrigen Evolutionsfeldern noch die stärkere Feldabhängigkeit von  $T_1$  gegeben, was zum sich schließenden "Besen" führt. Der Übergang erfolgt gegen Ende des Profils nicht mehr im instrumentell abgedeckten Messbereich, sodass hier die Da-

---

<sup>14</sup>Siehe dazu Kapitel 4.1.3.



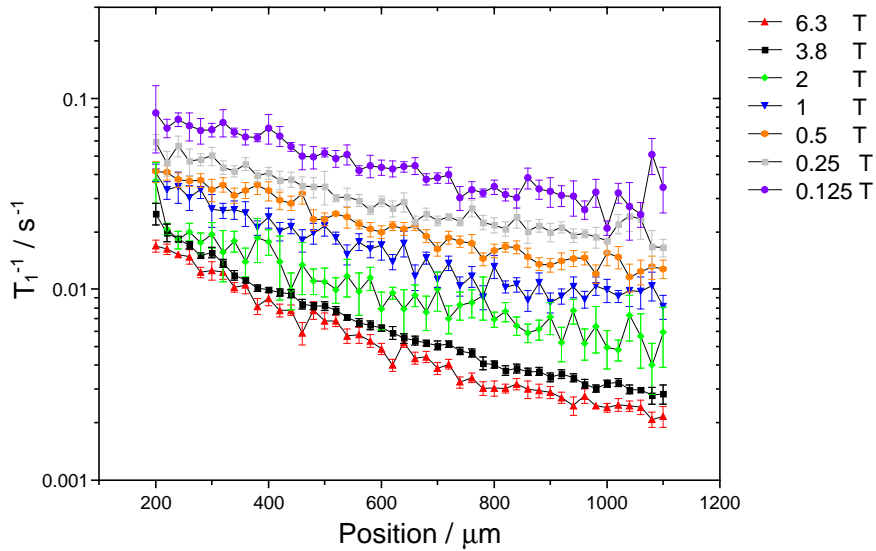


Abbildung 4.24: Relaxationsratenprofile eines mit  $10^{13}$  Ni/cm<sup>2</sup> (11.4 MeV/u) bestrahlten LiF Kristalls. Der bestrahlte Bereich und die ersten Punkte im indirekt bestrahlten Bereich sind im Graph nicht wiedergegeben.

tenpunkte der einzelnen  $B_{ev}$  in Graph 4.25 parallel verlaufen.

Bei noch höherer Defektkonzentration und der Beschränkung auf höhere Evolutionsfelder ist es, wie der Vergleich mit dem direkt bestrahlten Bereich zeigt, für die mit einer Einfallenergie von 710 MeV bestrahlte Ni Probe zu erwarten sich durchgehend im Bereich des Exponenten  $m=0.5$  zu befinden. In Abbildung 4.29 sind auch für diese Probe die Relaxationsraten für drei Positionen über den Messbereich aufgetragen. Soweit die Datenqualität es zulässt, entspricht das Verhalten somit auch hier dem beobachteten Muster.

### $3 \cdot 10^{11}$ cm<sup>-2</sup> Xe SIS in LiF

Zum Vergleich sollen hier FC Messungen der am Synchrotron SIS bestrahlten LiF Proben der SIS 2008 Serie<sup>15</sup> vorgestellt werden. Details zur Geometrie des Stapels während der Bestrahlung und der Natur der Proben sind in Abschnitt 4.1.1 und besonders Abb. 4.1 zu finden.

In Abbildung 4.30 sind die an der Probe *unten* gemessenen orts aufgelösten Relaxationsratenprofile für Evolutionsfelder zwischen 25 mT und 6.3 T zu finden. Wie in Abb. 4.1 zu sehen ist, zeichnet sich diese Probe durch einen breiten, intensiv durch Sekundärstrahlung geschädigten, Übergangsbereich aus. Zu kurze Relaxationsraten, die mit dem orts aufgelösten Field Cycling nicht mehr

<sup>15</sup>Siehe dazu Kapitel 4.1.1.

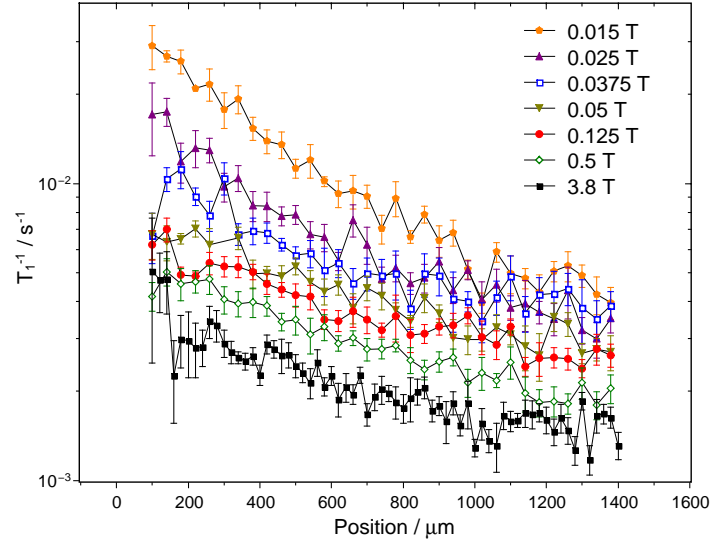


Abbildung 4.25: Relaxationsratenprofile eines mit  $10^{13}$  Ni/cm<sup>2</sup> (8.6 MeV/u) bestrahlten LiF Kristalls. Der bestrahlte Bereich ist im Graph nicht wiedergegeben.

korrekt gemessen werden könnten, wurden daher herausgeschnitten, sodass die in Graph 4.30 zu sehende Lücke zustande kam. Die an korrekter Position eingezeichneten Punkte aus dem direkt bestrahlten Bereich wurden an der Probe *stopper*<sup>16</sup> gemessen, bei welcher es sich um Splitter der Probe *unten* handelt. Ausnahme ist der Punkt bei 3.8 T, dem ersten Punkt des orts aufgelösten Relaxationsratenprofils der Probe *unten*. Der Vergleich der FC Messungen an den Proben *stopper* und *mitte* zeigte keine qualitativen Unterschiede und eine gleichbleibende Position des Übergangs zwischen dem Bereichen  $m=1$  und  $m=0.5$ , sodass die nicht genau bekannte Verteilung der Relaxationsraten der die Probe *stopper* konstituierenden Splitter hier nicht ins Gewicht fällt. Aufgrund der besseren Datenqualität<sup>17</sup> ist hier, zum Vergleich mit dem indirekt geschädigten Bereich, die Dispersionskurve der Probe *mitte* in Abb. 4.31 wiedergegeben, welche bisher auch noch nicht abgedruckt war.

Wieder sind in den beiden folgenden Graphen 4.32 und 4.33 für ausgewählte Positionen aus Abb. 4.30 die  $T_1$  Zeiten über das Evolutionsfeld aufgetragen. Analog dazu ist das gleiche für die Probe *mitte* in Abb. 4.31 und in Abb. 4.22 für *stopper* dargestellt.

Die orts aufgelöst gemessenen Daten aus dem indirekt bestrahlten Bereich zeigen qualitativ das gleiche Verhalten wie es auch im direkt bestrahltem Bereich zu beobachten ist. Gegenüber der  $10^{13}$  Ni/cm<sup>2</sup> (8.6 MeV/u) Probe sind hier auch jenseits der Ioneneindringtiefe genügend F-Zentren vorhanden, sodass die Relaxation über diese gegenüber der Relaxation über intrinsische paramagnetische Verunreinigungen dominiert. Somit sind hier, wie im direkt bestrahlten Bereich nur die

<sup>16</sup>Siehe Abb. 4.22

<sup>17</sup>Im Gegensatz zu *stopper* wurde *mitte* mit dem FC-1 Spektrometer vermessen, der unzersplittete Kristall mit gleichmäßiger Schädigung erlaubte zudem die Verwendung einer Flachspule und somit einen höheren Füllfaktor.

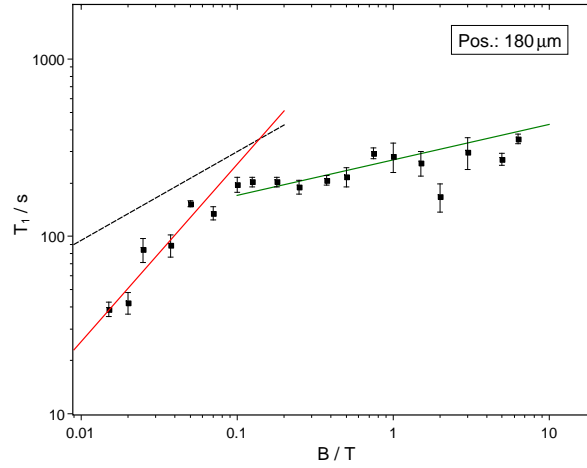


Abbildung 4.26:  $10^{13}$  Ni/cm<sup>2</sup> (8.6 MeV/u): Die  $T_1$  Zeiten von Position 180  $\mu$ m aus Abb. 4.25, aufgetragen über das Evolutionsfeld. Rote Linie  $m=1$ , schwarz-gestrichelte Linie  $m=0.5$ , grüne Linie  $m=0.2$

vorhergesagten Steigungen 0.5 und 1 anzutreffen. Der Vergleich der Graphen zeigt, dass sich, wie auch bei der  $10^{13}$  Ni/cm<sup>2</sup> Probe, eine sinkende Defektkonzentration an jeder weiter von der bestrahlten Seite entfernten Position in einer Verlagerung des Übergangs zwischen den Exponenten hin zu kleineren Feldern bemerkbar macht, mögliche Unterschiede in der Defektverteilung zwischen direkt und indirekt bestrahltem Bereich jedoch nicht.

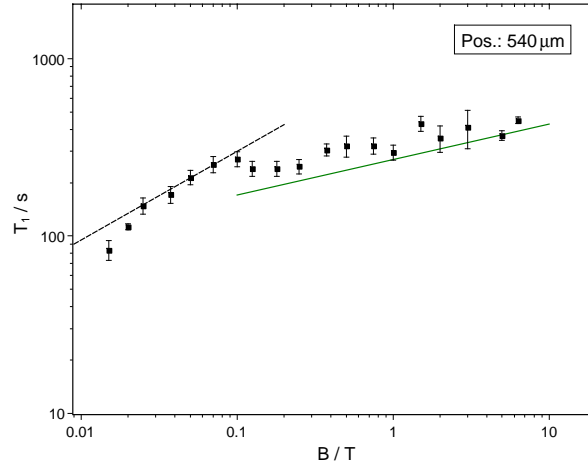


Abbildung 4.27:  $10^{13}$  Ni/cm<sup>2</sup> (8.6 MeV/u): Die  $T_1$  Zeiten von Position 540  $\mu\text{m}$  aus Abb. 4.25 aufgetragen über das Evolutionsfeld. Schwarz-gestrichelte Linie  $m=0.5$ , grüne Linie  $m=0.2$

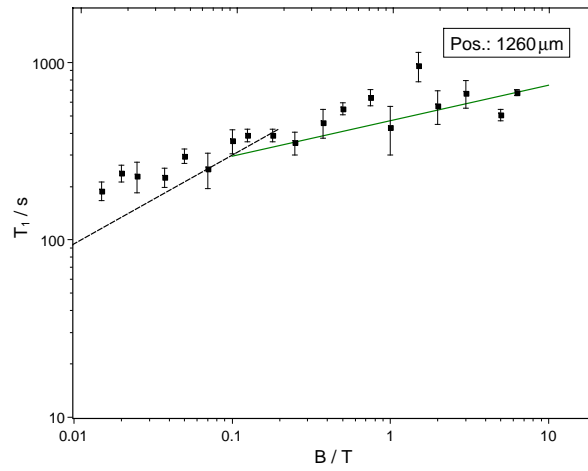


Abbildung 4.28:  $10^{13}$  Ni/cm<sup>2</sup> (8.6 MeV/u): Die  $T_1$  Zeiten von Position 1260  $\mu\text{m}$  aus Abb. 4.25 aufgetragen über das Evolutionsfeld. Schwarz-gestrichelte Linie  $m=0.5$ , grüne Linie  $m=0.2$

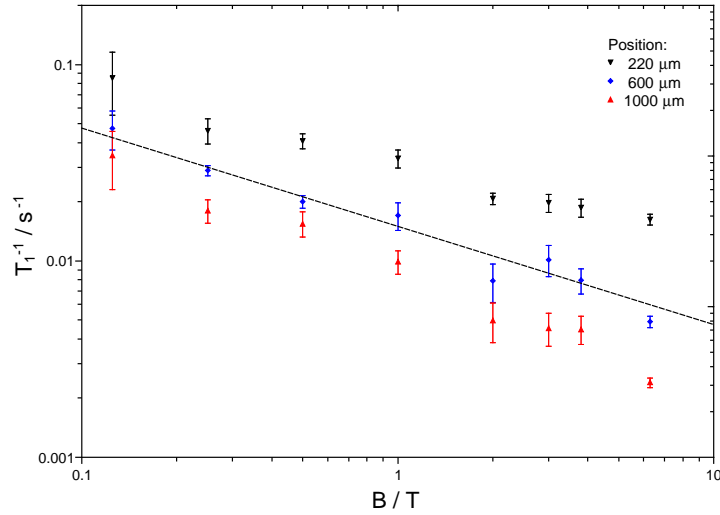


Abbildung 4.29: Relaxationsraten an drei Positionen im indirekt bestrahlten Bereich der  $10^{13}$  Ni/cm $^2$  (11.4 MeV/u) Probe. Die schwarz-gestrichelte Linie hat die Steigung -0.5

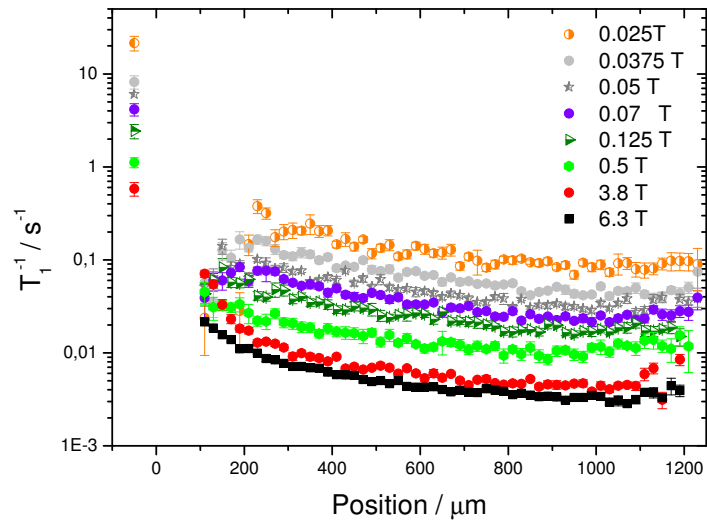


Abbildung 4.30: Ortsaufgelöste Relaxationsratenprofile der Probe SIS 2008 *unten*. Der Übergangsbereich mit zu hohen Relaxationsraten ist nicht wiedergegeben. Links sind mit dem elektronischen FC gemessenen Punkte der dort anschließenden Probe *stopper* eingetragen. Bei dem Punkt bei 3.8 T handelt es sich um den ersten Punkt der Probe *unten*

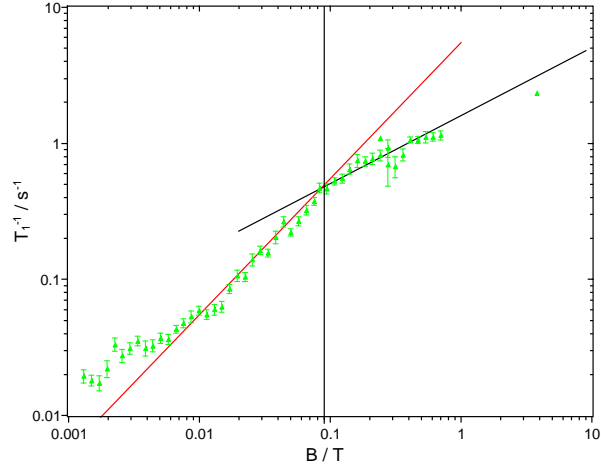


Abbildung 4.31: Die  $T_1$  Zeiten im direkt geschädigten Bereich, Probe *mitte* aus Abb. 4.1. Rote Linie  $m=1$ , Schwarze Linie  $m=0.5$ . Der Übergang zwischen den Exponenten erfolgt bei  $\approx 0.09$  T.

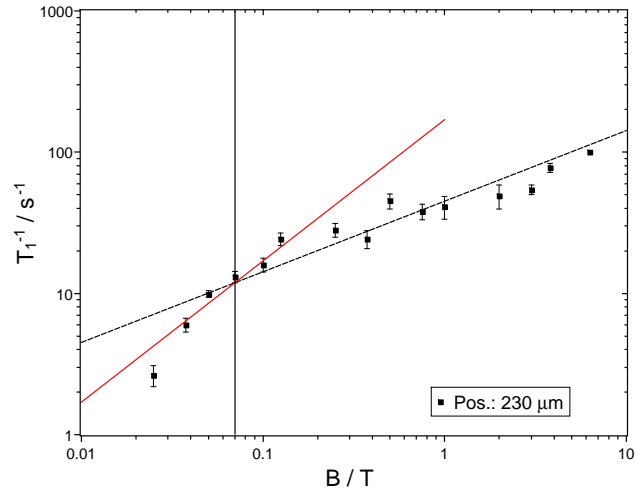


Abbildung 4.32: Die  $T_1$  Zeiten von Position 230  $\mu\text{m}$  aus Abb. 4.30, Probe SIS 2008 *unten*. Rote Linie  $m=1$ , Schwarze Linie  $m=0.5$ . Der Übergang zwischen den Exponenten erfolgt bei  $\approx 0.07$  T.

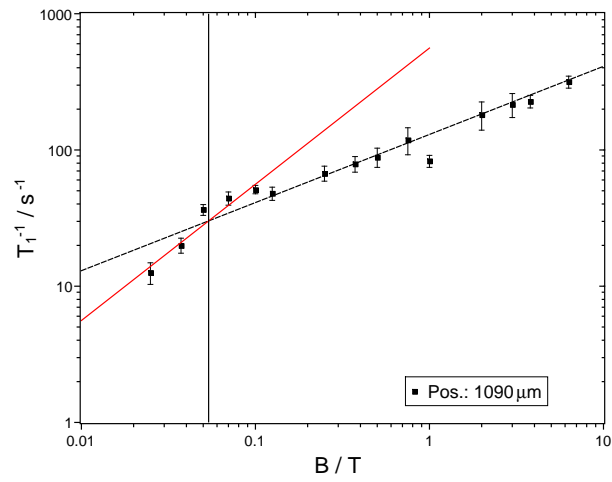


Abbildung 4.33: Die  $T_1$  Zeiten von Position  $1090 \mu m$  aus Abb. 4.30 aufgetragen über das Evolutionsfeld. Probe SIS 2008 *unten*. Rote Linie  $m=1$ , Schwarze Linie  $m=0.5$ . Durch die abnehmende Defektkonzentration verschiebt sich der Übergang zwischen den Exponenten weiter zu niedrigeren Evolutionsfeldern und erfolgt nun bei  $\approx 0.05 T$ .

## 4.2.6 Simulationsrechnungen

In den bereits erwähnten Master Arbeiten von Quittek [5] und Meyer [6] wurden drei verschiedene rechnergestützte Verfahren zur Lösung der R.D.G. für beliebige Parameter und, bei den ersten beiden auch Defektverteilungen, angewandt. Diese waren die deterministische Lösung der R.D.G. als Anfangswertaufgabe, die Simulation der Spin Diffusion durch die Magnetisierung tragende Random Walker, welche diese nahe der paramagnetischen Zentren verlieren und letztlich das direkte, numerische Lösen der R.D.G.. Alle drei sollen hier kurz angerissen werden, bevor die damit erzielten Ergebnisse betrachtet werden. Für Details sei auf die jeweiligen Originalarbeiten verwiesen.

### Deterministische Methode

Der erste Ansatz von Quittek war ein deterministischer, d.h. die Rechnung reproduziert ohne Zufallselemente bei gleichen Startwerten stets die gleichen Ergebnisse. Dazu wurde die Relaxations-Diffusions-Gleichung 4.4 numerisch als Anfangswertaufgabe gelöst und der Magnetisierungsvektor  $m(\vec{r}, t)$  durch eine Anzahl an Stützstellen diskretisiert. Die partielle D.G.L 4.5 stellt dabei die R.D.G. an einer bestimmten Stützstelle da, wobei  $x$  der Abstand der Stützstelle zu einem paramagnetischen Zentrum ist.

$$\frac{\delta m}{\delta t} = D(x) \frac{\delta^2 m}{\delta r^2} - C(x)m \quad (4.5)$$

Jeder Zeitschritt wurde explizit aus dem vorhergehenden berechnet. Als Anfangswert wurde für den Zeitpunkt  $t=0$  eine gleichmäßige Verteilung der Magnetisierung angenommen, welche durch die bei FC Messungen verwendete Saturation Recovery Pulsfolge auch im Experiment gegeben war.

Die paramagnetischen Zentren können beliebig auf diesem Gitter verteilt werden. Sowohl der Abstand der Stützstellen als auch die Länge der Zeitschritte sind einerseits nach dem untersuchten System zu wählen, andererseits aber durch den Arbeitsspeicher des PCs und die aus kurzen Zeitschritten resultierende längere Rechenzeit begrenzt. Als Konsequenz ist es nicht möglich, die gesamte Probe zu betrachten, sondern es kann nur ein kleiner Ausschnitt simuliert werden, der hinreichend groß gegenüber den auftretenden Wechselwirkungslängen sein muß. Mittels periodischer Randbedingungen soll sichergestellt werden, dass sich die beschränkte Simulation ähnlich wie ein größeres System verhält.

Es gelang Quittek zwar damit, stabile und physikalische Ergebnisse zu erzielen, aber ebenso mittels einer alternativen Methode, dem im nächsten Abschnitt vorgestellten Random Walk Modell, in wesentlich kürzerer Rechenzeit zu gleichwertigen Resultaten zu kommen, weshalb die deterministische Methode letztlich nur eine geringe Rolle spielte.

### Random Walk Modell

Hierbei wird die Spin Diffusions Komponente der R.D.G. über ein Random Walk Modell simuliert. Die Magnetisierung wird von einzelnen Random Walkern getragen, die sich in einem kontinuierlichen Raum in diskreten Zeitschritten bewegen. Die Weite eines Diffusionsschrittes hängt von der jeweiligen Diffusionskonstante  $D$  ab, die paramagnetischen Zentren können wiederum beliebig im betrachteten Volumen angeordnet werden. Da der Diffusionsterm der R.D.G. damit abgehandelt wird, errechnet sich die zeitliche Änderung der Magnetisierung nur noch über:

$$\frac{\delta m(\vec{r}, t)}{\delta t} = -C \sum_i \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}_i|^6} m(\vec{r}, t) \quad (4.6)$$

Gelangt ein Walker in die Nähe eines paramagnetischen Zentrums, so wird die Spindiffusion durch das von ihnen erzeugte lokale B-Feld zunehmend unterdrückt, wodurch  $D$  ortsabhängig wird. Dies



wurde in den Simulationen auf unterschiedliche Weise umgesetzt, zunächst mittels eines bei einem festen Quenchingradius steckenbleibenden bzw. abprallenden Walkers und zuletzt, gemeinsam von Quittek und Meyer implementiert, über ein (realistischeres) kontinuierliches Quenching der Diffusion mit entsprechend kleiner werdenden Schrittlängen des Walks.

Das Erstellen eines Plots mit simulierten Relaxationszeiten für einen den FC Experimenten vergleichbaren Feldbereich nahm damit immer noch etwa 1 Tag Rechenzeit in Anspruch. Da es damit zuerst nicht möglich war, die Dispersion im besser bekannten direkt bestrahlten Bereich zu rekonstruieren, wurde ein schnelleres Verfahren, auch bei Verzicht auf die Simulation inhomogener Zentrenverteilungen, angestrebt.

### Direkte Methode

Ein solches wurde von Meyer als *direkte Methode* implementiert. Hierbei wird die R.D.G. zuerst in eine radiale DGL umgewandelt:

$$\frac{\delta}{\delta r} \left[ r^2 \frac{\delta m(r, t)}{\delta r} \right] - \frac{\beta^4}{r^4} m(r, t) = \frac{1}{D} \frac{\delta}{\delta t} m(r, t) \quad (4.7)$$

Diese wird ohne Vereinfachungen direkt für ein einzelnes F-Zentrum auf numerischem Weg mittels eines Mathematica Skriptes gelöst [6]. Es gelten die Randbedingungen:

$$\frac{\delta m(r, t)}{\delta r} \Big|_R = 0, \quad \frac{\delta m(r, t)}{\delta r} \Big|_b = 0, \quad m(r, t = 0) = m_0 \quad (4.8)$$

Die Defektkonzentration geht hierbei über den mittleren Abstand zweier F-Zentren  $R$  in die Randbedingungen ein. Wie oben angedeutet, setzt dies eine homogene Defektverteilung voraus.

Mit dieser Methode reduzierte sich die Rechendauer für eine Profil auf wenige Minuten, sodass in kurzer Zeit ein Satz an Parametern getestet werden konnte.

### Ergebnisse der Simulationsrechnungen

Ein zuerst überraschendes Ergebnis war, dass weder mit der deterministischen noch der Random Walk Methode ein Einfluss der Defektverteilung auf die Spin-Gitter Relaxationsratendispersion festzustellen war. Bei Vorgabe experimentell bestimmter Parameter wie Defektkonzentration oder Spindiffusionskonstante  $D_s$ , gelang es zunächst nur, den erwarteten Verlauf qualitativ zu reproduzieren, nicht aber die gemessenen Relaxationszeiten.

Erst als die Parameter in einem größeren Rahmen frei gewählt wurden, gelang es, Messdaten zu reproduzieren. Generell sind die errechneten Relaxationszeiten für bestrahlte Proben zu lang, sodass abweichende Werte gewählt werden müssen, die sie verkürzen, d.h. ein kürzeres  $\tau$ , verschwindender Quenchingradius und höhere Defektkonzentrationen. Die Anpassungen der Parameter belaufen sich auf etwa eine Größenordnung, um welche diese von den experimentell bestimmten Werten abweichen müssen. Wegen der Verwendung der deutlich schnelleren *direkten Methode* wurden zur genaueren Betrachtung zwei Proben mit homogener Defektverteilung als Referenzen verwendet, die von Klempt vermessene homogen bestrahlte Probe<sup>18</sup> und der unbestrahlte Kristall, an welchem die oben vorgestellten FC Messungen durchgeführt wurden<sup>19</sup> [6].

Um die in Abbildung 4.18 gezeigten Daten zu reproduzieren, mußte ein sehr niedriger Wert von  $T_{1e} = 2 \cdot 10^{-8}$  s gewählt werden, der jedoch gut mit dem von Bakmutov für  $Mn^{2+}$  Ionen bestimmten Wert von ungefähr  $10^{-8}$  s übereinstimmt [81].

Auch an mit Schwerionen bestrahlten Proben gemessene FC Daten lassen sich mit der direkten Methode trotz inhomogener Defektverteilung reproduzieren. In Abbildung 4.35 sind Simulationswerte

---

<sup>18</sup>Siehe 4.2.1

<sup>19</sup>Siehe 4.2.3

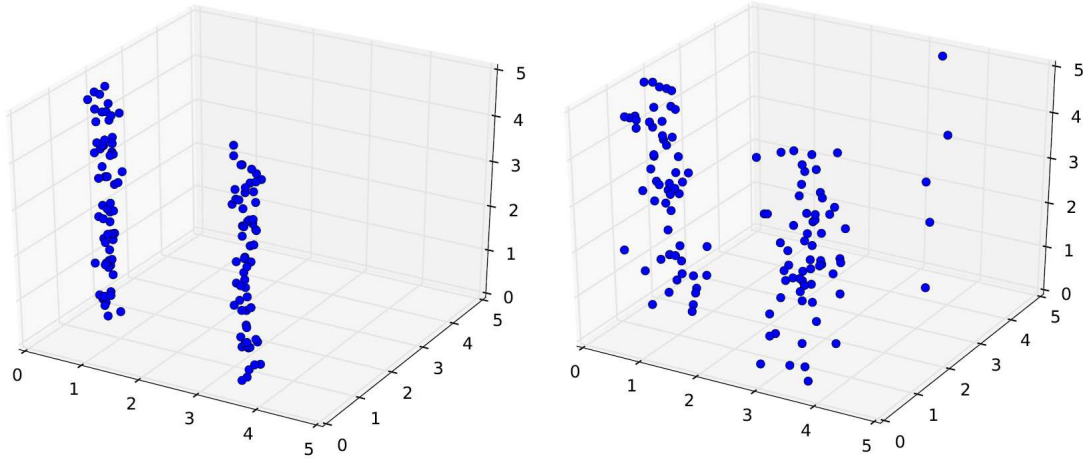


Abbildung 4.34: Beispiele für unterschiedliche in den Simulationsrechnungen getestete Zentrenverteilungen. Abmessungen der Simulationsbox in Einheiten von  $10^{-8}$  m.

zusammen mit den in Abb. 4.19 gezeigten FC Daten der Probe Bi SIS *hinten* aufgetragen. In Tabelle 4.4 sind die für die Simulation verwendeten Parameter den gemessenen oder aus Messwerten berechneten Werten gegenübergestellt.  $D_s$  wurde aus dem bei 3.82 T gemessenen  $T_2$  errechnet<sup>20</sup>.

Parameter	Simulation	Real
$D_s / \frac{m^2}{s}$	$5 \cdot 10^{-18}$	$1.45 \cdot 10^{-16}$
$N_p / m^{-3}$	$7 \cdot 10^{24}$	$3.5 \cdot 10^{24}$
$r_b / m$	$10^{-11}$	$6 \cdot 10^{-11}$
$T_{1e} / s$	$5 \cdot 10^{-7}$	$10^{-4}$

Tabelle 4.4: Gegenüberstellung der zur Simulation der Spin-Gitter-Relaxations-Dispersion der Probe  $3 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$  Bi SIS *hinten* verwendeten Parameter mit den gemessenen oder aus Messwerten berechneten Werten.

Mit diesen Parametern stimmt die Simulation über den gesamten Feldbereich gut mit den Messdaten überein, lediglich der Übergang zur Steigung  $m=2$  erfolgt hier erst bei höheren Feldern. Dieser wird allerdings in Graph 4.19 auch nur durch die letzten beiden Datenpunkte angedeutet. Insbesondere die starke Abweichung der elektronischen Spin-Gitter-Relaxationszeit  $T_{1e}$  von den im Mittel um  $10^{-4}$  s liegenden Messwerten fällt ins Gewicht. Die Messungen von Dinse et al. [23], [66] deuten eine Feldabhängigkeit an, jedoch liegen nur zwei Messwerte an der gleichen Probe bei unterschiedlichen Feldern vor. Nach einer darauf basierenden von Quittek durchgeführten Abschätzung<sup>21</sup> würden sich jedoch auch erst unterhalb von 0.01 T Werte von  $T_{1e}$  um die  $10^{-6}$  s bei einer der Referenzprobe entsprechenden Konzentration paramagnetischer Defekte ergeben.

Wie eingangs erwähnt, war die bisherige Erklärung für das Zustandekommen der unterschiedlichen Proportionalitäten in Abbildung 3.6 angesichts der hier bisher gezeigten Resultate nicht mehr

<sup>20</sup>Siehe Abschnitt 4.1.4,  $r_b$  gemäß Gl. 3.24

<sup>21</sup>[5], S. 45 ff.

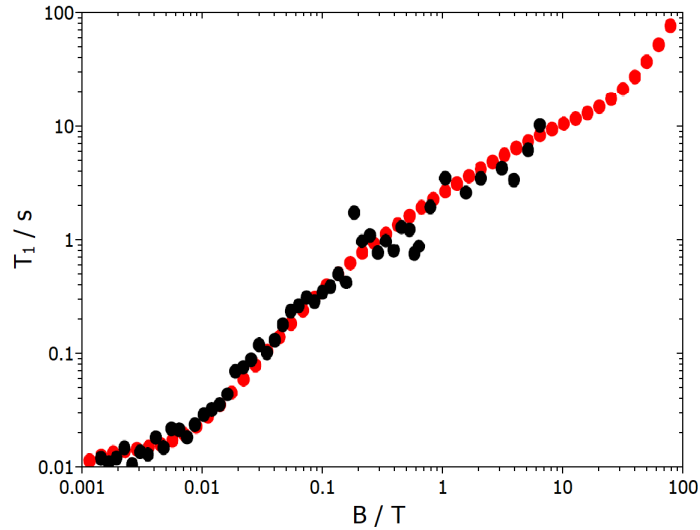


Abbildung 4.35: Vergleich zwischen der simulierten und gemessenen Spin-Gitter-Relaxations-Dispersion der Probe Bi SIS *hinten* ( $3 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2} \text{ }^{209}\text{Bi}$ ). Rote Punkte = Simulation, schwarze Punkte Messwerte aus Abb. 4.19.

zufriedenstellend, da sonst kein derartiger dort postulierter Zusammenhang zwischen der F-Zentren Verteilung, der Spindiffusion und der Spin Gitter Relaxation beobachtet werden konnte. Deshalb soll hier eine alternative Hypothese vorgeschlagen werden.

Bei den erwähnten gepulsten ESR Messungen an mit 1.44 GeV  $^{130}\text{Xe}$  bestrahlten Proben aus dem Projekt konnten die elektronische Spin-Gitter-Relaxationszeit  $T_{1e}$  für die vier Fluenzen  $3 \cdot 10^{10}$ ,  $10^{11}$ ,  $3 \cdot 10^{11}$  und  $2 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  bestimmt werden. Während sie bei 290 K für die ersten beiden Fluenzen annähernd konstant blieb, war für die beiden höheren eine deutliche Verkürzung zu beobachten [23]. Bei Xe Bestrahlung entspricht eine Fluenz von  $10^{11} \text{ cm}^{-2}$  einer Dosis von 1 MGy. Diese Dosisabhängigkeit lässt auf eine Kopplung der Zentren untereinander schließen, die erst ab einem gewissen Schwellenwert, d.h. einer kritischen Dichte, in Erscheinung tritt. Da in Abb. 3.6 der Übergang zwischen  $T_1^{-1} \propto \sqrt{D_E}$  und  $T_1^{-1} \propto D_E$  mit dem beginnenden Überlapp der Halos bei etwa 0.5 MGy einsetzt, kann eine Verkürzung von  $T_{1e}$  bei hohen Dosen ebenso als Erklärung für die dann schneller ansteigende nukleare Relaxationsrate in Frage kommen.  $T_{1e}$  beeinflusst das gemessene nukleare  $T_1$  direkt gemäß Gl. 3.21.

Auch wenn die wenigen Datenpunkte keine tragfähige Aussage über das generelle Verhalten der elektronischen Relaxationsrate über einen größeren Parameterbereich zulassen, soll doch der Versuch unternommen werden, deren Auswirkung zu untersuchen. Die Integration eines kontinuierlichen Abfalls von  $T_{1e}$ , über die experimentell beobachteten zwei Größenordnungen von  $10^{-3}$  bis  $10^{-5}$  mit einem Schwellenwert von 0.5 MGy in die Simulation ergab, dass sich auch mit der direkten Methode das in Abb. 3.6 gezeigte Verhalten bei einer homogenen Defektverteilung reproduzieren lässt. Graph 4.36 zeigt die simulierten Spin-Gitter-Relaxationsraten über einen weitem Dosisbereich bei einem Feld von 3.82 T. Die bekannten F-Zentrenkonzentrationen für die jeweiligen Dosen dienten dabei als Eingangsparameter.

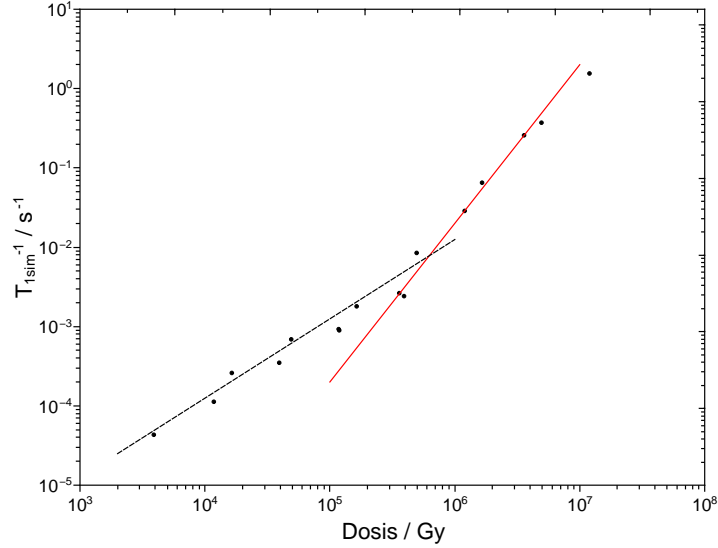


Abbildung 4.36: Simuliertes  $T_1^{-1}$  in Abhängigkeit der deponierten Dosis, homogene Defektverteilung (direkte Methode), Feld 3.82 T, Variation von  $T_{1e}$  oberhalb 0.5 MGy. Die Punkte stellen die Simulationsergebnisse dar, die beiden Geraden die Fälle  $T_1^{-1} \propto \sqrt{D_E}$  (schwarz, gestrichelt) und  $T_1^{-1} \propto D_E$  (rot, durchgezogen). Vergleichbare Messergebnisse wurden in Abb. 3.6 gezeigt.

### Vergleich mit Messergebnissen

Wie auch in den Messergebnissen zeigen die Simulationen keinen signifikanten Einfluss der Defektverteilung auf die Spin-Gitter Relaxationsdispersion. Zwar ist es möglich, deren Verlauf zu reproduzieren, jedoch müssen dabei die eigentlich als Messwerte feststehenden Parameter wie die Defektkonzentration um den Faktor 2 oder mehr variiert werden. Qualitativ zeigt sich aber auch hier ein mit der Theorie übereinstimmender Verlauf.

Gepulste ESR Messungen zeigen eine Fluenzabhängigkeit der elektronischen Spin-Gitter Relaxationszeit  $T_{1e}$  und deuten eine Feldabhängigkeit an. Da  $T_{1e}$  einen großen Einfluss auf die nukleare Spin-Gitter-Relaxation hat, ist die genauere Untersuchung dieser Abhängigkeiten und Implementierung in die Simulationsrechnungen der vielversprechendste Ansatz zu deren besserem Verständnis und letztendlich auch zur Nutzung für die Materialforschung.

### 4.2.7 Temperaturabhängige Messungen

Im Temperaturbereich unter 100°C, in welchem die bei Raumtemperatur vorhandenen Defekte noch stabil bleiben und keine Annealing Effekte einsetzen, wurde die Spin-Relaxationsraten-Dispersion in LiF auch temperaturabhängig an der SIS 2008, *mitte* Probe untersucht. Es sollte sichergestellt werden, dass Temperaturschwankungen, wie sie bei den typischerweise bei Raumtemperatur stattfinden Messungen auftreten können, keinen signifikanten Einfluss auf die gemessenen Relaxationszeiten haben. Das Ergebnis ist in Abb. 4.37 dargestellt. Wie zu sehen ist, verringert sich die Relaxationsrate erst ab 340 K signifikant, sodaß diese Bedingung erfüllt ist. Auch der Übergang zwischen den Steigungen 1 und 0.5 wird nicht beeinflusst.

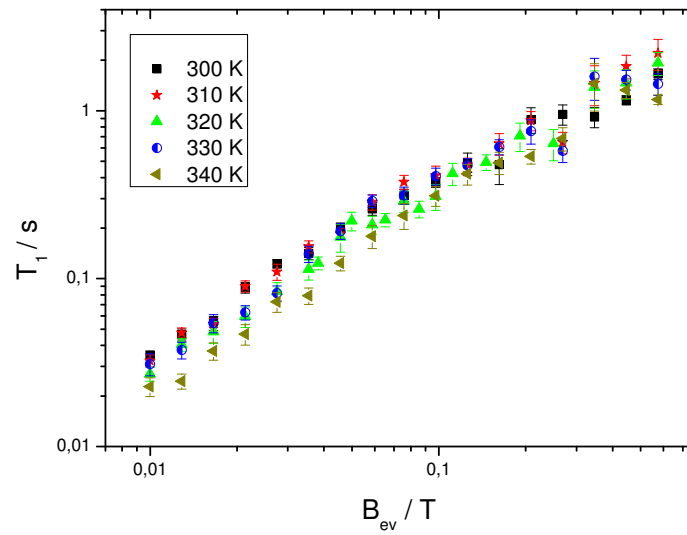


Abbildung 4.37: An der SIS 2008, *mitte* Probe durchgeführte temperaturabhängige FC Messungen

### 4.2.8 Fazit

Die Experimente und Simulationen erbrachten keine Hinweise auf eine messbare Beeinflussung der Spin-Gitter-Relaxations-Dispersion durch die Defektverteilung in der Probe.

In [82] wird eine allgemeine dreidimensionale Lösung der Diffusionsgleichung für den Ausgleich eines Konzentrationsgefälles angegeben. Dieser Fall ist analog zur Ausbreitung der Magnetisierung, ausgehend von einem paramagnetischen Zentrum und kann zur Abschätzung der Geschwindigkeit der Spindiffusion verwendet werden. Folgendes Weg-Zeit-Gesetz beschreibt den Anstieg der Konzentration im Abstand  $x$  zum Zentrum auf die Hälfte des ursprünglichen dortigen Wertes in der Zeit  $t$ :

$$x = \sqrt{-\ln \frac{1}{2} \cdot 4 \cdot D_s \cdot t} \quad (4.9)$$

Mit dem oben ermittelten Diffusionskoeffizienten ergeben sich Werte im Bereich 20 nm ( $t=1$  s), 110 nm ( $t=30$  s) oder 270 nm ( $t=180$  s). Die F-Zentren sind in Halos mit 40 bis 60 nm Durchmesser angeordnet und bereits ab einem  $T_1$  von ca. 30 s beginnen diese zu überlappen. Somit erfolgt der Magnetisierungsausgleich durch die Spindiffusion auf den gemessenen Zeitskalen der Relaxation über größere Distanzen als die Abmessungen der durch die Ionenspuren erzeugten Strukturen. Wie von den Messergebnissen untermauert, läuft die Spindiffusion somit zu schnell ab, sodass die FC Relaxometrie, zumindest in LiF, keinen nennenswerten Beitrag zur Aufklärung der durch die Defekte gebildeten Strukturen leisten kann.

Zwar können FC Messungen dazu beitragen, unser Verständnis der Spin Gitter Relaxation an paramagnetischen Zentren weiter zu vertiefen und theoretische Überlegungen zu verifizieren. Ob sich die Methode allerdings auch zur allgemeinen Analyse von Strahlenschäden und insbesondere der angedachten Strukturaufklärung eignet, erscheint nach dieser Arbeit aber weiter fraglich.

## 4.3 Ortsaufgelöste Annealing Experimente

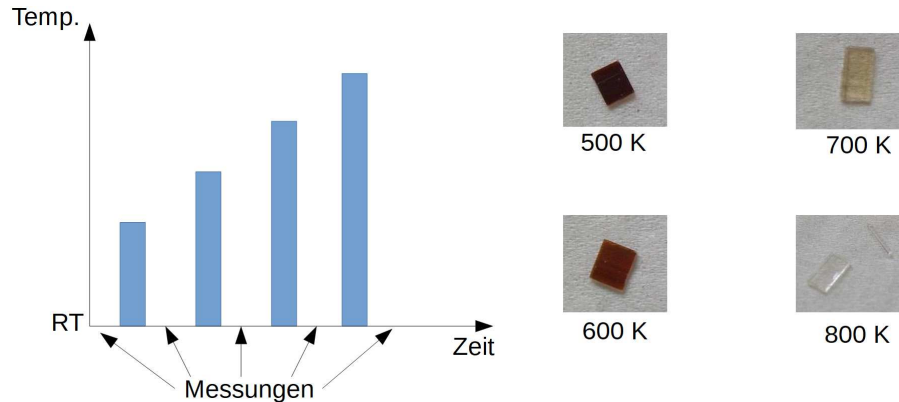


Abbildung 4.38: Prinzip des schrittweisen Ausheilens: Sämtliche Messungen fanden bei Raumtemperatur statt, dazwischen wurde die Probe für feste Zeiten schrittweise ansteigenden Temperaturen ausgesetzt. Die Fotografien rechts zeigen das Ausheilen der  $2 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  2.19 GeV  $^{197}\text{Au}$  Probe während des spektral aufgelösten Annealing Experiments. Der Kristall zersplitterte dabei zunehmend.

Da die Ergebnisse der Field-Cycling NMR zeigten, dass die erhoffte Strukturaufklärung damit nicht möglich ist, verlagerte sich der Schwerpunkt des Projektes zunehmend zu Annealing Experimenten. Diese wurden, dank guter und teilweise überraschender Resultate, in einem größeren Maße betrieben als ursprünglich geplant.

Ausheil- oder Annealing Experimente an bestrahlten LiF Kristallen wurden bereits im größeren Umfang in der Vergangenheit durchgeführt, siehe dazu etwa [43], [83], [18], [55]. Dies schließt Untersuchungen an mit Schwerionen bestrahlten Proben und mittels NMR ein. Jedoch beinhaltet keine dieser Studien ortsaufgelöste Messungen wie sie mit unserem Aufbau möglich wurden. Das Ausheilen der Defekte lässt sich wieder indirekt über das Absinken der Spin-Gitter Relaxationsrate beobachten.

Außer ortsaufgelöster Relaxometrie wurde das Ausheilen der Defekte auch mit ESR und NMR Spektroskopie beobachtet. Die beiden letzten werden im folgenden Kapitel 4.4 *Aufklärung von Radiolyseprodukten mittels Magnetresonanzspektroskopie* behandelt. In Tabelle 4.5 sind alle NMR Messungen zusammengestellt, die ESR Messungen sind in Tabelle 4.7 im nächsten Kapitel zu finden.

### 4.3.1 Experimentelles

Sämtliche Ausheilexperimente wurden nach dem Prinzip des sogenannten schrittweisen Ausheilens (stepwise annealing) durchgeführt, wie es in Abbildung 4.38 schematisch dargestellt ist. Hierbei wurde die Probe in regelmäßigen Schritten für eine feste Zeit im Ofen aufgeheizt, aber dazwischen jeweils bei Raumtemperatur vermessen. Das Ausheilen erfolgte in einem Keramikigel und Normalatmosphäre.

Vorteile gegenüber einer in situ Messung sind neben dem niedrigeren instrumentellem Aufwand ein leichter zu kontrollierender und gleichartiger Prozess des Aufheizens in einem bereits auf die Endtemperatur eingependelten Ofen und Abkühlens, im Gegensatz zu einer sich in einem gut isolierten Probenkopf befindlichen Probe.

Fluenz	Projektil	Dosis	Temperaturbereich	Kommentar
$2.5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$	133 MeV $^{12}\text{C}$	8.23 MGy	RT - 913 K	Ortsauflösung
$2 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$	2.19 GeV $^{197}\text{Au}$	27 MGy	RT - 797 K	keine Ortsauflösung
$1 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$	2.19 GeV $^{197}\text{Au}$	13.6 MGy	RT - 753 K	Ortsauflösung
$6 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$	2.19 GeV $^{197}\text{Au}$	8.18 MGy	RT - 913 K	Ortsauflösung
$1 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$	2.19 GeV $^{197}\text{Au}$	1.36 MGy	RT - 733 K	Ortsauflösung
$4 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$	2.19 GeV $^{197}\text{Au}$	5.45 MGy	RT - ?	Ortsauflösung
$4 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$	2.19 GeV $^{197}\text{Au}$	5.45 MGy	RT - 753 K	Ortsauflösung

Tabelle 4.5: NMR Annealing Experimente an mit Schwerionen bestrahlten LiF-Kristallen.

Alle Proben wurden, sofern nicht anders angegeben, jeweils für 20 min im Ofen belassen. Diese Zeitspanne ist zum einem hinreichend lang, sodass sich über die gesamte Probe ein Temperatur Gleichgewicht einstellt, gleichzeitig wurde diese Periode auch bei den Annealingexperimenten an Schwerionen bestrahlten Proben in der Materialforschungsgruppe der GSI gewählt [55], zu welchen Vergleichbarkeit bestehen sollte.

### 4.3.2 Ergebnisse

Die erzielten Beobachtungen entsprechen weitestgehend den mit optischer Absorptionsspektroskopie [55] oder von Klempt [18] gewonnenen Ergebnissen. Allerdings erlaubten es die orstaufgelösten Messungen, dass wir ein Absinken der Relaxationsrate im direkt bestrahltem Bereich auf ein niedrigeres Niveau als im Rest des Kristalls beobachten konnten. Ein mit NMR zuvor nicht registrierter Vorgang der fortan als *Super Annealing* bezeichnet wird. Desweiteren ist aus diesen und den weiter unten vorgestellten ESR Daten<sup>22</sup> zu erkennen das die Defektverteilung innerhalb der Probe entscheidend für die Temperaturabhängigkeit des Ausheilens ist, was in den Daten von Klempt und Schwartz et Al. zwar ebenfalls zu erkennen ist, aber nicht weiter analysiert wird.

#### Super Annealing

In Abbildung 4.39 sind verschiedene Relaxationsratenprofile zu sehen, welche sukzessive an einer mit  $6 \cdot 10^{11} \text{ Au Ionen/cm}^2$  bestrahlten LiF Probe aufgenommen wurden. Man sieht das bei etwa 673 K die Relaxationsrate das Niveau des unbestrahlten Teils der Probe erreicht, danach aber weiter absinkt. In der nächsten Abbildung 4.40 ist die Relaxationsrate im direkt bestrahlten Bereich über die Temperatur der Annealingschritte aufgetragen. Während der vordere Teil der Kurve mit dem Absinken der F-Zentren Konzentration, die gemäß [55] verläuft, übereinstimmt, zeigt sich danach jenes signifikant andere Verhalten, welches wir *Super Annealing* taufen<sup>23</sup>. Bei hohen Temperaturen oberhalb 673 K beginnt das weitere Absinken der Relaxationsrate, die aber bei noch höheren Annealingschritten wieder auf das Level des unbehandelten Kristalls ansteigt, sodass die Probe vollständig ausheilt. Ein erster Gedanke ist, hierin die Bildung und das Ausheilen von Kolloiden aus paramagnetischen Verunreinigungen zu sehen. Wie oben hinreichend erwähnt, dominieren diese die Spin Gitter Relaxation in unbestrahlten Kristallen. Die beobachteten Temperaturen stimmen dabei mit publizierten Daten zur Verunreinigungskolloidbildung in LiF, dort

<sup>22</sup>Siehe 4.4.2

<sup>23</sup>*Super Annealing* - da durch die dabei auftretenden niedrigeren Relaxationsraten der Kristall durch das Annealing scheinbar reiner wird.



allerdings durch nichtparamagnetisches Magnesium, überein [55], [83].

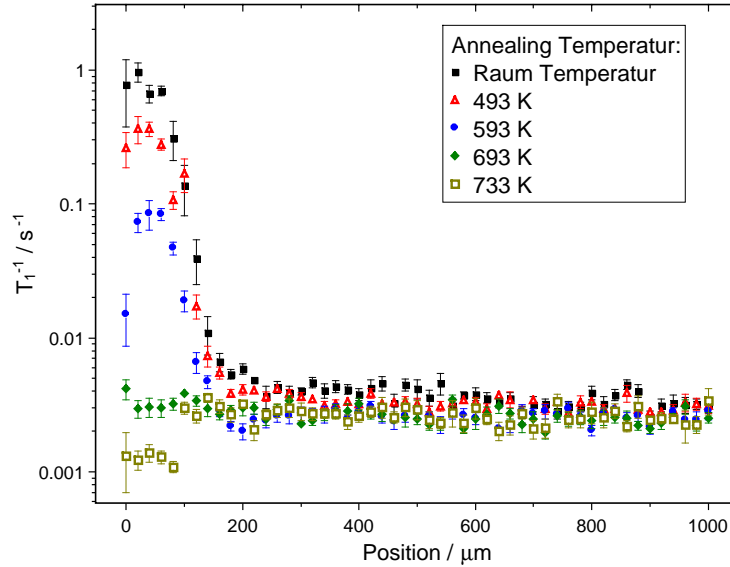


Abbildung 4.39: Relaxationsratenprofile, die sukzessive während eines schrittweisen Annealing Experiments an einer mit  $6 \cdot 10^{11} \text{ Au cm}^{-2}$  bestrahlten LiF Probe aufgenommen wurden.

Um eine Systematik des Effekts zu erschließen, wurde eine Reihe von Messungen an den in Tabelle 4.5 aufgelisteten Proben durchgeführt. Dies wurde jedoch durch die dafür notwendigen sehr langen Messzeiten behindert. So ist aufgrund der hohen  $T_1$  Zeit pro Temperatur eine Messzeit von 1 bis 2 Tagen für ein einziges Relaxationsratenprofil nötig, für eine komplette Reihe, wie in Abb. 4.40 dargestellt, entsprechend mehr als einem Monat.

Die Proben wurden wieder nach den bereits öfters diskutierten Kriterien ausgewählt. Die mit Kohlenstoff bestrahlte Probe weist eine relativ homogene Defektverteilung bei gleicher Dosis wie der  $6 \cdot 10^{11} \text{ Au cm}^{-2}$  bestrahlte Kristall auf, weitere mit Gold bestrahlte Proben sollten eine möglichst gute Vergleichbarkeit gewährleisten. Die beiden mit  $4 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$  bestrahlten LiF Kristalle stammen zudem aus einem unreineren Mutterkristall.

Bei der oben gezeigten  $6 \cdot 10^{11} \text{ Au cm}^{-2}$  LiF Probe ließ sich das Superannealing eindeutig in den Relaxationsratenprofilen über mehrere Annealingschritte verfolgen. Bei der mit höherer Fluenz bestrahlten  $10^{12} \text{ Au}$  Probe zeigte sich ebenfalls bei 733 K und 753 K ein weiteres Absinken der Relaxationsrate im bestrahlten Bereich. Da die Probe jedoch während des Annealingsprozesses zersplitterte, war es nicht möglich, dies ähnlich systematisch zu untersuchen. Bereits bei den beiden genannten Profilen führte dies zu erheblichen Unsicherheiten durch den negativen Einfluss auf das bildgebende Verfahren [9]. In der  $1 \cdot 10^{11} \text{ Au cm}^{-2}$  Probe hob sich der bestrahlte Bereich auf diese Weise nur bei 733 K ab, während beim nächsten Schritt kein Unterschied mehr feststellbar war.

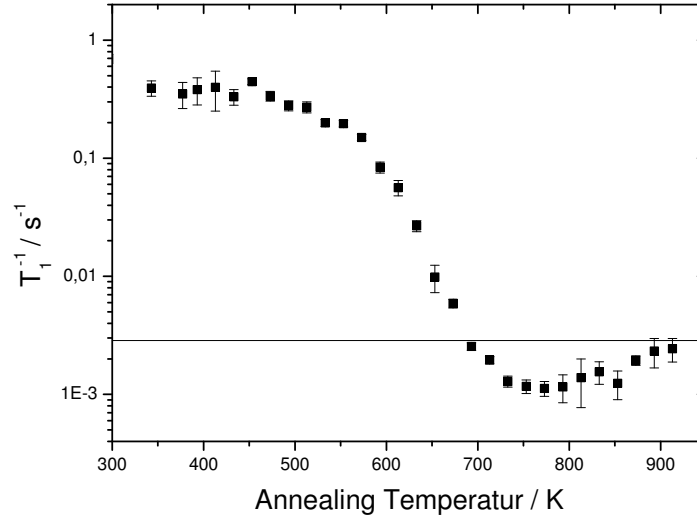


Abbildung 4.40: Die Relaxationsrate im direkt bestrahlten Bereich der  $6 \cdot 10^{11}$  Au Probe aufgetragen über die Temperatur der Annealingschritte.

Schwieriger zu interpretieren ist das Verhalten der mit Kohlenstoff bestrahlten Probe, da hier, wie oben erwähnt<sup>24</sup>, das  $T_1$  des Kristalls vor der Bestrahlung nicht bekannt war. In Abbildung 4.41 ist deren Relaxationsrate im bestrahlten Bereich über die Annealing Temperatur aufgetragen. Wie dort zu sehen ist fällt die Rate im Lauf des Annealings auf ein festes Niveau, ohne wieder anzusteigen, wie es bei der mit Gold bestrahlten Probe durch Ausheilen der Verunreinigungskolloide beobachtet wurde. Das Verhalten würde somit einer normal ausheilenden Probe entsprechen. Jedoch verbleibt die Relaxationsrate im schmalen Bereich jenseits der Ioneneindringtiefe auch nach dem Annealing auf einem höheren, der roten Linie in Graph 4.41 entsprechenden Niveau, wie es bei *Super Annealing* zu erwarten wäre. Der nur unter 100  $\mu m$  breite indirekt bestrahlte Bereich direkt an der Kante der Probe und die sehr hohen Messzeiten erlaubten allerdings nicht, dies mit der gewünschten Präzision zu erfassen.

Die beiden mit  $4 \cdot 10^{11}$  Au  $cm^{-2}$  bestrahlten Proben wurden mit unterschiedlichen Schrittweiten aufgeheizt. Die erste wurde bis einschließlich 673 K in 100 Grad-Schritten geheizt und vermessen, danach in 20 Grad-Schritten bis 753 K. Die zweite Probe wurde komplett in 20 Grad-Schritten bis 793 K geheizt, wobei aber aus Zeitgründen nicht bei jeder Temperatur ein Relaxationsratenprofil aufgenommen wurde. Im Interessanten Temperatur Intervall oberhalb von 673 K geschah dies in Abständen von jeweils 40 K. Die Experimente waren Teil von Manuel Bechers BSc Thesis und sind dort entsprechend detaillierter dargestellt [9]. Bei Probe 1 war kein Superannealing feststellbar, allerdings ein deutlich kontinuierliches Absinken der Relaxationsraten auch im unbestrahlten Bereich. Bei Probe 2 waren bei 753 K eindeutige Anzeichen für Superannealing zu sehen, bei der nächsten Messung, also bei 793 K durch die große Streuung der Messdaten jedoch nicht mehr. Jenseits der Ioneneindringtiefe ist bei den untersuchten Proben ebenfalls ein dauerhaftes, aber we-

<sup>24</sup>Sie Kapitel 4.1.3 und Abbildung 4.12 dort.

nig ausgeprägtes Abfallen der Relaxationsrate im Lauf des Annealing Prozesses zu beobachten. Es stellt sich die Frage, inwieweit dies nur auf ein Ausheilen der dort durch Sekundärstrahlung erzeugten F-Zentren oder ebenfalls durch eine mögliche, aber im geringeren Maße stattfindende Bildung von Verunreinigungs-kolloiden zurückzuführen ist. Bei der mit Kohlenstoff bestrahlten Probe war deren Dicke relativ zur Eindringtiefe nicht ausreichend um darüber definitive Aussagen machen zu können, da der dünne indirekt bestrahlte Bereich durch Sekundärstrahlung stark geschädigt und das  $T_1$  Niveau des Mutterkristalls nicht mehr zu bestimmen war. Die Effekte des Ausheilens der Sekundärstrahlungsdefekte und ein zusätzliches Absinken der Relaxationsrate durch Superannealing waren somit praktisch nicht mehr trennbar. Die Daten der mit Gold bestrahlten Kristalle erlauben jedoch eine nähere Untersuchung.

### Abhängigkeit des Annealings von der Defektkonzentration

In Abbildung 4.41 sind zusätzlich zu der bereits in Abbildung 4.39 gezeigten Kurve noch die Relaxationsrate der mit  $2.5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  C Ionen bestrahlten Probe und einer weiteren mit Gold bestrahlten Probe der Fluenz  $10^{11} \text{ cm}^{-2}$  eingetragen. Man sieht, dass bei dem leichten Projektil das Annealing erst deutlich später einsetzt, während es bei beiden mit Gold bestrahlten Kristallen etwa gleichzeitig verläuft<sup>25</sup>. Die beiden ersten Proben weisen mit  $8.18 (6 \cdot 10^{11} \text{ Au cm}^{-2})$  bzw.  $8.23 \text{ MGy } (2.5 \cdot 10^{13} \text{ C cm}^{-2})$  sehr ähnliche Dosen und somit auch eine gleich hohe ursprüngliche Relaxationsrate und Defektkonzentration auf. Linearer Energieverlust und Projektilenergie sind jedoch bei beiden stark unterschiedlich<sup>26</sup>, was aber durch die um zwei Größenordnungen verschiedenen Fluenzen ausgeglichen wird. Das Resultat ist eine stark unterschiedliche Defektverteilung, welche in der mit Kohlenstoff bestrahlten Probe durch die sehr hohe Fluenz und einen geringen Energieverlust pro Spur nahezu homogen ist, während die mit Gold bestrahlte Probe die für Schwerionen typische Verteilung aufweist.

Mit ESR vorgenommene Untersuchungen ergeben tendenziell das gleiche Bild. Hier erschwert jedoch das schlechter werdende Signal zu Rausch Verhältnis, bei zunehmend ausheilenden F-Zentren, die Analyse, während die relativ breite nötige Mikrowellen Frequenz Modulations Amplitude von 8 mT die quantitative Auswertung von Linienbreite und Form unterband. In den ESR Spektren liegen zwei separate Signale vor. Eine breitere Linie, welche von den paramagnetischen F-Zentren her stammt und durch deren zunehmendes Ausheilen bei höheren Temperaturen verschwindet, sowie eine schmalere Linie der Leitungselektronen in metallischen Kolloiden, welche erst bei höheren Temperaturen zum Vorschein tritt. Letzteres wird im nächsten Kapitel 4.4.2 gesondert behandelt. Dort wird in Abbildung 4.47 auch eine Serie von ESR Spektren, aufgenommen im Laufe eines Annealing Experiments, gezeigt.

Abbildung 4.42 stellt den Versuch einer genaueren Auswertung dar. Dort ist die Linienbreite über der Annealingtemperatur für mehrere in [10] untersuchte Proben aufgetragen. Solange einfache F-Zentren, und damit die breitere Komponente, das Signal dominieren, bleibt diese konstant bei ca. 12 mT. Nach Ausheilen der F-Zentren verbleibt nurmehr das schmalere Signal der Li Kolloide, bevor letztendlich auch dieses zwischen 700 bis 800 K durch deren Ausheilen verschwindet. Auch hier ist eine klare Abhängigkeit von Dosis und Defektverteilung erkennbar. Trotz höherer Dosis, und damit Defektkonzentration, verschwindet das F-Zentren Signal schneller. Bei der mit Elektronen bestrahlten Probe mit niedriger Dosis und homogener Defektverteilung beginnt das Ausheilen der F-Zentren erst bei deutlich höheren Temperaturen ab ca. 600 K.

Ein identisches Verhalten zeigt sich auch beim Vergleich einer von Elektronen mit einer von

<sup>25</sup>Sieht man von der etwas niedrigeren Relaxationsrate bedingt durch die kleinere Dosis ab.

<sup>26</sup>Siehe dazu Abschnitt A

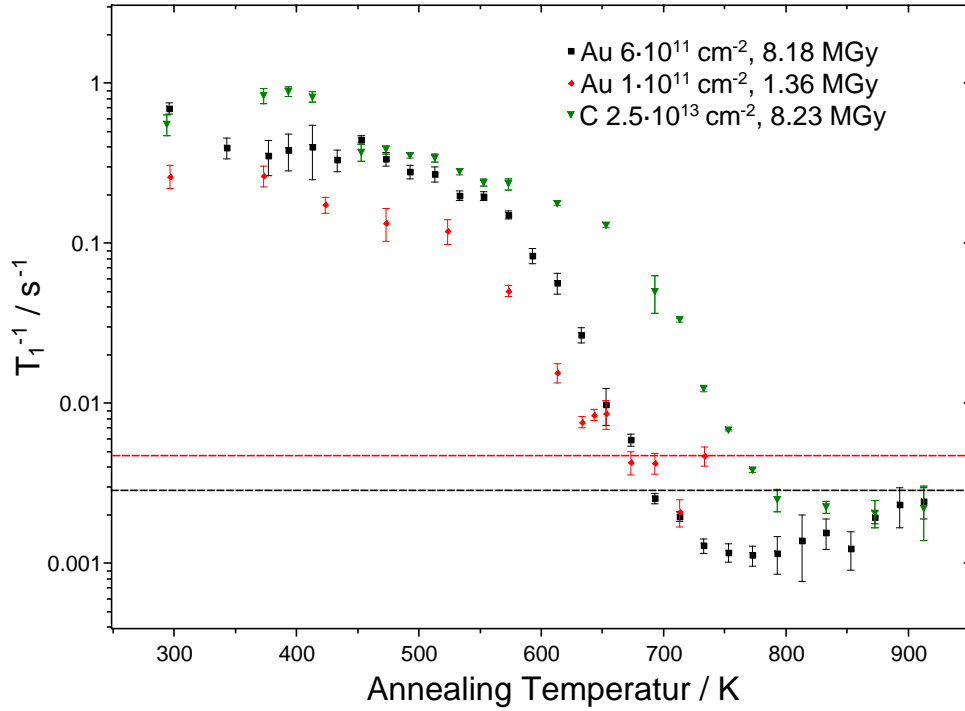


Abbildung 4.41: Die Relaxationsraten mehrerer Proben im direkt bestrahlten Bereich, aufgetragen gegen die Temperatur der Annealingsschritte. Die schwarze Linie entspricht der Relaxationsrate im unbestrahlten Bereich der  $6 \cdot 10^{11}$  Au Probe, die rote Linie derselben sowohl bei der  $2.5 \cdot 10^{13}$  C Probe (nach Abschluß des Annealings) als auch der des  $1 \cdot 10^{11}$  Au LiF Kristalls.

Schwerionen bestrahlten, von T. Klempt untersuchten, Probe<sup>27</sup>, sowie bei den in [55] behandelten Kristallen. Auch bei Klempt, welcher mittels NMR den indirekten Einfluss der F-Zentren Konzentration auf die Spin Gitter Relaxationszeit gemessen hat, beginnt diese, trotz der höheren Dosis von 10 MGy, ab 600 K abzufallen. Bei seiner mit Schwerionen bestrahlten Probe, in welcher eine Dosis von 36.5 MGy deponiert wurde, erfolgt der Abfall im Bereich jenseits von 500 K, sobald die F-Zentren anfangen, durch den Kristall zu diffundieren.

Diese Beobachtungen erzwingen die Schlussfolgerung, dass bei der homogenen Defektverteilung in Elektronen bestrahlten Proben es für die F-Zentren notwendig wird, längere Wege im Kristall zurückzulegen bevor sie rekombinieren können, was erst ab 600 K durch die dann einsetzende langreichweitige Diffusion dieser Defekte möglich ist [55]. Ebenso erkennen wir, dass auch eine entsprechende weiträumige Trennung der H-Zentrencluster von den F-Zentren vorliegen muss.

Zusammengefasst lässt sich schlussfolgern, dass die diffusionsgetriebenen Annealingprozesse entscheidend von der Defektkonzentration und deren Verteilung abhängig sind.

<sup>27</sup>S. 79 ff. in [18]

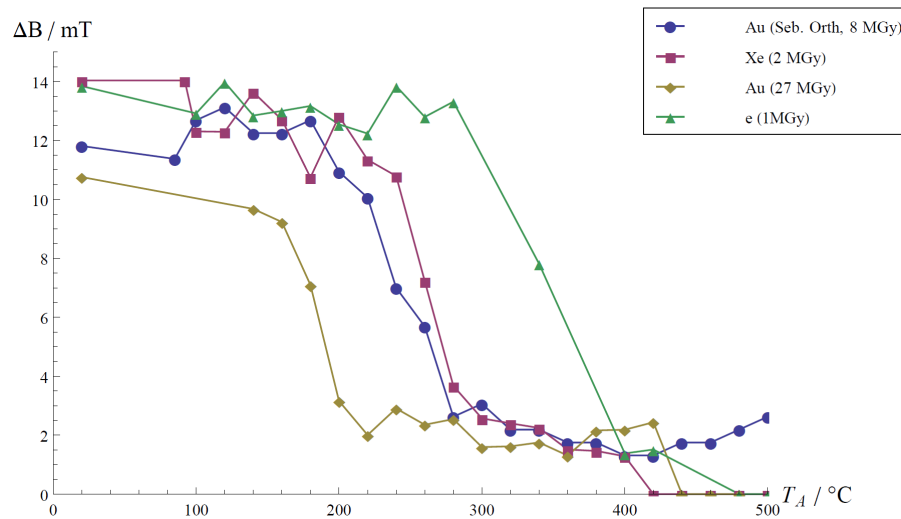


Abbildung 4.42: Die mit ESR gemessenen Linienbreiten (Peak to Peak) mehrerer Proben aufgetragen über die Temperatur der Annealingschritte. Abbildung entnommen aus [10]. In den ESR Spektren, aufgenommen nach diversen Annealingschritten, konnten zwei separate, von paramagnetischen F-Zentren und metallischen Li Kolloiden herstammende, Komponenten identifiziert werden. Der Graph stellt den Versuch dar, die Dominanz der F-Zentren Komponente und damit deren Ausheilverhalten zu erfassen. Es sei ausdrücklich betont, dass es sich hierbei nur um eine Parametrisierung zur Verbildlichung dieses Sachverhaltes handelt, nicht um eine Temperaturabhängige Linienbreite und in den Spektren zwei getrennte Linien vorliegen.

### 4.3.3 Fazit

Es konnte gezeigt werden, daß mittels NMR sowohl die Bildung von Verunreinigungskolloiden als auch das Ausheilverhalten der F-Zentren untersucht werden kann. Im Vergleich zu anderen Methoden wird die Interpretation der Ergebnisse erheblich durch die vorhandene Ortsauflösung vereinfacht. Die beobachtete Abhängigkeit des Ausheilverhaltens von der Defektverteilung und der Konzentration ist zwar naheliegend, war so aber in der bisherigen Literatur noch nicht beschrieben worden.

## 4.4 Aufklärung von Radiolyseprodukten mittels Magnetresonanzspektroskopie

Hierfür standen mir mit der ESR und der NMR Spektroskopie zwei Methoden zur Verfügung. Die ESR ist dabei empfindlich auf metallische Lithium Kolloide, bzw. deren quasi freie Leitungselektronen, während mit der NMR molekulares Fluor und reines Lithium über die chemische Verschiebung, bzw. den Knight Shift zu identifizieren sind.

#### 4.4.1 Molekulares Fluor - $^{19}\text{F}$ Spektroskopie

Molekulares Fluor wurde erstmalig bereits 1966 in mit hohen Neutronendosen bestrahltem LiF mittels CW-NMR Spektroskopie detektiert [16]. Je nach Temperatur während der Bestrahlung<sup>28</sup> und Dosis ergab sich damals ein  $\text{F}_2$  Anteil zwischen 0.1 und 2 %. Da die Neutronen induzierten Kernreaktionen im Inneren der Probe stattfanden, bestand keine Möglichkeit für das Gas zu entweichen, etwa entlang eines Ionenspurkanals, wie es für Schwerionen bestrahltes LiF vorhergesagt wurde [47].

Nach Schwerionenbestrahlung war es bis zu dieser Arbeit nicht gelungen die erwartete Bildung von Fluorgas zu nachzuweisen bzw. dieses zu identifizieren, wie im Falle des von Davidson et. al. beobachteten zusätzlichen Absorptionsbandes bei einem LET oberhalb der Schwelle von 10 keV/nm<sup>29</sup> [29].

#### Experimente

Hierfür wurde nun NMR Spektroskopie eingesetzt und Messungen an drei verschiedenen Spektrometern durchgeführt, welche ein Feld von 8.35 T, bzw. 7.04 T aufwiesen<sup>30</sup>. Abb. 4.43 zeigt beispielhaft das an  $^{19}\text{F}$  gemessene Spektrum einer am SIS mit Bi Ionen der Fluenz  $3 \cdot 10^{11}/\text{cm}^2$  bestrahlten LiF Probe. Neben der intensiven und breiten Hauptlinie der Fluorkerne im LiF Kristallverbund ist eine weitere kleine Linie (Pfeil) zu erkennen, welche über die Chemische Verschiebung als molekulares Fluor  $\text{F}_2$  identifiziert werden konnte.

In der Literatur wird die Chemische Verschiebung sowohl für LiF (-205 ppm [84], [85]) als auch das erwartete molekulare Fluor (zwischen 422.9 ppm [86] und 429 ppm [85]) in Bezug auf  $\text{CFCl}_3$  angegeben, so daß anhand der Differenz zwischen LiF und kleiner Linie auch ihre Verschiebung zur Referenz durch Umformen und eliminieren von  $\omega_{ref}$  in den beiden Gleichungen 4.10 und 4.11 berechnet werden kann.

Die bekannte Chemische Verschiebung von  $\text{LiF}$  relativ zu  $\text{CFCl}_3$ :

$$\delta_{\text{LiF}} = \frac{\omega_{\text{LiF}} - \omega_{ref}}{\omega_{ref}} \quad (4.10)$$

Gesuchte Verschiebung der zweiten Linie (zL) relativ zu  $\text{CFCl}_3$ :

$$\delta_{zL} = \frac{\omega_{zL} - \omega_{ref}}{\omega_{ref}} \quad (4.11)$$

Für das Spektrum der zuerst untersuchten LiF Probe, welche mit Pb Ionen der Fluenz  $2 \cdot 10^{12}/\text{cm}^2$  bestrahlt war, ergibt sich ein Wert von  $\delta_{zL} = 425 \pm 3\text{ppm}$ , der somit, besonders unter Berücksichtigung der Messungenauigkeit dem Literaturwert entspricht. Hinzu kommt, dass keine andere Fluorverbindung ähnlich nahe an diesen Werten liegt [85].

Um eine Systematik der Fluorgasbildung aufstellen zu können und die Frage nach einem Zusammenhang mit der Ausbildung des quasi amorphen Kernschadenbereichs der Spur, bei einem LET von mehr als 10 keV/nm, beantworten zu können, wurden die folgenden in Tabelle 4.6 zusammengestellten Messungen durchgeführt.

An der mit  $2 \cdot 10^{12}\text{Au}/\text{cm}^2$  bestrahlten Probe wurde zusätzlich eine Serie von Annealingmessungen durchgeführt. Hierbei wurde die Probe für je 15 bis 18 Minuten in 30 bis 40° Schritten<sup>31</sup> bis auf

<sup>28</sup>Die Proben waren für längere Zeit direkt in einem Reaktor deponiert. Im Laufe der Experimente wurde deutlich, daß sich diese dabei signifikant auf über 300 °C erhitzen konnten, sodass die Kristalle bei späteren Experimenten gekühlt wurden.

<sup>29</sup>Siehe oben, Kap. 3.4.4

<sup>30</sup>*Magnex* - *Tecmag*, *Birgit* (8.35 T) und *Lena* (7.04 T)

<sup>31</sup>Hierfür wurden exakt die in [55] publizierten Temperaturschritte repliziert.

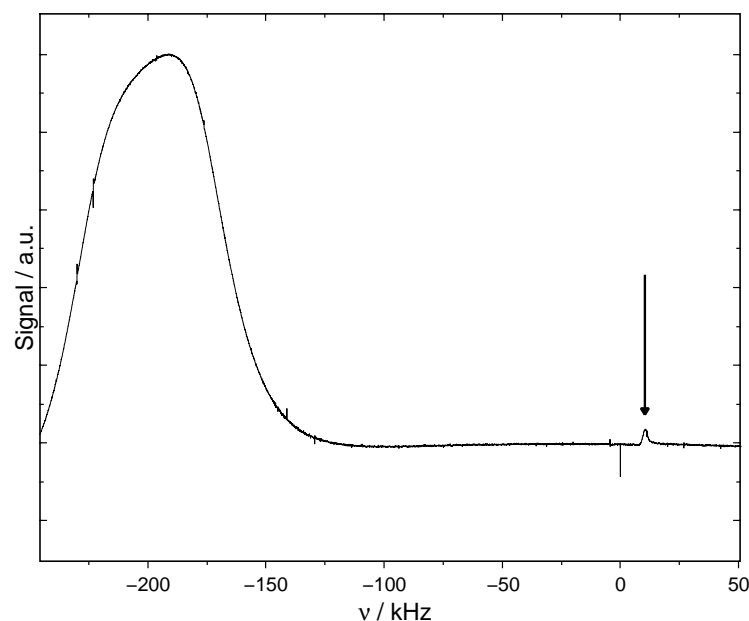


Abbildung 4.43:  $^{19}\text{F}$  Spektrum einer am SIS mit  $3 \cdot 10^{11} \text{ Bi/cm}^2$  bestrahlten LiF Probe. Außer der breiten Linie des im LiF Festkörper verbauten  $^{19}\text{F}$  ist ein weiteres schwaches Singal rechts davon zu sehen, welches auf molekulares Fluor zurückgeführt werden konnte.

797 K aufgeheizt und dazwischen jeweils ein  $^{19}\text{F}$  und  $^7\text{Li}$  Spektrum sowie die  $T_1$  Zeit gemessen. Abbildung 4.45 zeigt das Ausheilen des  $\text{F}_2$  Anteils. Die Prozentangaben beziehen sich jeweils auf den Bereich innerhalb der Ioneneindringtiefe, nicht auf die gesamte Probe. Sie wurden durch das Verhältnis der Fläche von  $\text{F}_2$  und LiF Linie in einem  $^{19}\text{F}$  Spektrum abgeschätzt. Beide wurden mit ihrem jeweiligen  $T_1$  gewichtet, um den unterschiedlichen Grad der Relaxation zu kompensieren. Die  $\text{F}_2$  Komponente war bei den gewählten Intervallen zwischen einzelnen Akkumulationen jeweils voll relaxiert.

Zusätzlich wurde spektral aufgelöst an unterschiedlichen Proben sowohl das  $T_1$  als auch  $T_2$  der  $\text{F}_2$  Linie mittels einer Saturation Recovery bzw. Hahn-Echo Sequenz gemessen. Weitere Messungen mit höherer Auflösung erlaubenden Spektrometern wurden von den Arbeitsgruppen Buntkowsky<sup>32</sup> und Schmedt auf der Günnse<sup>33</sup> für uns durchgeführt. Letztere erforschte durch natürliche Radioaktivität in den Mineralien Antozonit ( $\text{CaF}_2$ ) und Villiaumit ( $\text{NaF}$ ) gebildetes molekulares Fluor, so daß sich eine Kooperation anbot. In deren Verlauf gelang es, mehr über Zustand und Umgebung der  $\text{F}_2$  Moleküle in mit Schwerionen bestrahlten Proben in Erfahrung zu bringen. Die Ergebnisse sind in [87] publiziert.

Einige Proben wurden Anfang 2012 am Spektrometer der AG Stühn in unserem Institut mit

---

<sup>32</sup>MAS, Chemie, TU Darmstadt

<sup>33</sup>Universität Siegen

Kleinwinkel-Röntgenstreuung (SAXS) untersucht (Abb. 4.44). Falls ein Beugungsbild zustande kam, wurde es mittels eines zylindrischen Modells<sup>34</sup> gefittet, dessen Radius in der Tabelle mit angegeben ist. Proben, die keine Strukturen erzeugten, sind mit dem Kürzel *ks* versehen.

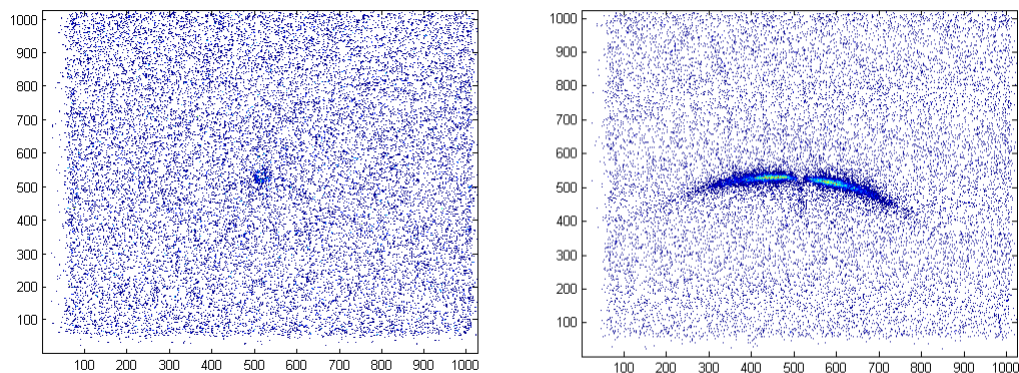


Abbildung 4.44: Muster der Röntgenstreuung, SAXS Detektorbild. Links: mit Elektronen bestrahlt, analoges Beugungsbild zu einem ebenfalls vermessenen unbestrahlten LiF Kristall. Rechts:  $5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$   $^{197}\text{Au}$ , typisches Streumuster an Ionenspuren nach Schwerionenbeschuß mit hohem LET, wie es in vorhergehenden Studien bereits beschrieben wurde [28], [47]. Die von den Ionenspuren herstammenden Ereignisse finden sich in zwei Streifen links und rechts des Zentrums des Röntgenstrahlendetektors.

Zusätzlich zu den in Tabelle 4.6 gelisteten Proben wurde als Referenz auch ein unbestrahlter LiF Kristall NMR spektroskopisch und mit SAXS untersucht, sowie ein NMR Spektrum eines nur durch Sekundärstrahlung geschädigten Kristalles aufgenommen<sup>35</sup>.

Bei der SIS 2008 stopper Probe war der Strahldurchmesser kleiner als die Probenoberfläche, zudem änderte sich hier auch die Energieabgabe noch signifikant über die  $500 \mu\text{m}$  des zersplitterten Kristalls<sup>36</sup>. Da dieser nicht orts aufgelöst untersucht werden konnte, kommt somit als zusätzlicher Fehler hinzu, dass die Splitter zu einem unterschiedlichen Grad geschädigt sind. Der  $\text{F}_2$  Anteil ist hier besonders mit Vorsicht zu sehen, es handelt sich eher um einen maximal Wert.

## Ergebnisse

Aus den in Tabelle 4.6 wiedergegebenen Ergebnissen lässt sich eine gewisse Systematik erkennen. Bei keiner Probe mit einem Energieverlust kleiner als  $10 \text{ keV/nm}$  konnte die Bildung von Fluorgas beobachtet werden. Allerdings geschah dies bei Proben mit einem größeren LET als  $10 \text{ keV/nm}$  auch nur bei hohen Dosen. Der Schwellenwert lag bei  $8 \text{ MGy}$  für UNILAC und  $2 \text{ MGy}$  bei SIS Bestrahlung. Durch die große Eindringtiefe bei letzteren stand hier jedoch ein, um eine Größenordnung höheres, potentiell mit  $\text{F}_2$  durchsetztes, Probenvolumen zur Verfügung. Bei den untersuchten weiteren Fluoriden konnte trotz hoher Dosis und Energieverlust keine Bildung von molekularem Fluor beobachtet werden. Im oben<sup>37</sup> zitierten Artikel [29] von Davidson trat dieser Schwellenwert

<sup>34</sup>Siehe Abschnitt 3.6.2

<sup>35</sup>Fluenz  $10^{13} \text{ } ^{64}\text{Ni}$  Ionen/ $\text{cm}^2$ , die Probe wurde in Abbildung 4.11 gezeigt

<sup>36</sup>Siehe ausführlicher in Kap. 4.1.1.

<sup>37</sup>Abschnitt 3.4.4



Projektil	Energie/ GeV	Reichw./ $\mu\text{m}$	Fluenz/ $\text{cm}^2$	LET/ $\text{keV nm}^{-1}$	Dosis/ MGy	F <sub>2</sub>	F <sub>2</sub> / %	r <sub>SAXS</sub> / nm
<sup>208</sup> Pb	1.78	76	$2 \cdot 10^{12}$	25-27	28.4	Ja	0.09	1.8
<sup>208</sup> Pb	1.78	76	$1 \cdot 10^{12}$	25-27	14.2	Ja	0.076	
<sup>208</sup> Pb	1.78	76	$1 \cdot 10^{11}$	25-27	1.42	Nein		
<sup>197</sup> Au	2.2	97	$5 \cdot 10^{12}$	23-26	68	Ja		2
<sup>197</sup> Au	2.2	97	$2 \cdot 10^{12}$	23-26	22.7	Ja	0.05	
<sup>197</sup> Au	2.2	97	$6 \cdot 10^{11}$	23-26	8.18	Ja	0.042	1.7
<sup>197</sup> Au	2.2	97	$3 \cdot 10^{11}$	23-26	4.09	Nein		
<sup>197</sup> Au	2.2	97	$1 \cdot 10^{11}$	23-26	1.36	Nein		
<sup>152</sup> Bi (SIS)	43	4670	$3 \cdot 10^{11}$	12-27	3.3	Ja	0.062	
<sup>130</sup> Xe (SIS)	22.1	4400	$3 \cdot 10^{11}$	7-18	2	Ja	0.0041	
<sup>130</sup> Xe	1.44	87	$2 \cdot 10^{12}$	16-19	20			1.67
<sup>64</sup> Ni	0.55	77	$1 \cdot 10^{12}$	6-9	4.35	Nein		
<sup>12</sup> C	0.133	245	$2.5 \cdot 10^{13}$	0.3-1.3	8.23	Nein		ks
Elektronen	0.01				1	Nein		ks

Tabelle 4.6: NMR Spektroskopie an mit Schwerionen bestrahlten LiF Proben. Bei dem am SIS mit <sup>130</sup>Xe und <sup>152</sup>Bi bestrahlten Kristallen handelt es sich jeweils um die Probe *stopper* mit maximalem LET.

ebenfalls in Verbindung mit dem Auftauchen der als molekulares Fluor interpretierten Absorptionslinie im VUV Spektrum auf.

Die Linienbreiten der F<sub>2</sub> Linien betrugen typischerweise um die 1 kHz<sup>38</sup>, wobei diese für ein Gas zuerst ungewöhnlich hoch erschienen. Es bestand der Verdacht, dass durch den Einschluss in nanometergroßen Kavitäten die Dipol-Dipol Wechselwirkung nicht vollständig durch die molekulare Bewegung herausgemittelt wird, wie dies normalerweise in Gasen und Flüssigkeiten der Fall ist. Jedoch war auch nicht vollständig auszuschließen, dass die Inhomogenität der verwendeten Spektrometer zu stark fehlerbehafteten Ergebnissen führte. Um hier Sicherheit zu erhalten, wurde die F<sub>2</sub> Linienbreite in der  $3 \cdot 10^{11}$  Bi SIS LiF Probe zusätzlich an einem besser aufgelösenden und mit einem MAS Aufbau versehenen Spektrometer der AG-Buntkowsky gemessen, was Linienbreiten von 1.5 kHz statisch und 350 Hz mit MAS ergab und die Vermutung bestätigte.

Bei einigen von der AG Schmedt auf der Günter durchgeführten MAS Messungen mit gutem Signal zu Rausch Verhältnis an F<sub>2</sub> Gas in Antozonit zeigten sich sonst für Festkörper übliche schwach ausgebildete Seitenbanden. Auch die Hauptlinie konnte als Überlagerung einer schmalen und breiteren Komponente entfaltet werden. Weitere Experimente führten dort zu der Abschätzung, dass sich in Antozonit etwa 20 % der F<sub>2</sub> Moleküle in winzigen Kavitäten aufhalten, in welchen ihnen keine vollständig isotrope Bewegung möglich ist [87].

Im inhomogeneren 7.04 T Spektrometer *Lena*<sup>39</sup> ergaben sich nochmals um den Faktor 4 größere Linienbreiten. Wie oben bereits erwähnt, wurde dort an der mit  $2 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  Au bestrahlten Probe auch das T<sub>2</sub> der molekularen Fluors mit einem ähnlichen Ansatz wie bei den T<sub>1</sub> Messungen, aber einer Hahn-Echo Pulssequenz, gemessen. Bei einem Feld von 7.04 T konnte der sehr kurze Wert

<sup>38</sup>Etwa  $2 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  Au:  $1.1 \pm 0.12 \text{ kHz}$ ,  $2 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  Pb:  $0.92 \pm 0.12 \text{ kHz}$ , beide Tecmag Spektrometer

<sup>39</sup>Der Betrieb des zugehörigen Cryomagnetten war nach Umzug in ein anderes Labor und einem bald darauf folgenden Quench mit Problemen behaftet. Wenige Zeit nach diesen Messungen ging er endgültig zu Bruch und wurde danach als Ausstellungsstück aufbereitet.

von  $(0.6 \pm 0.04)$  ms ermittelt werden.

Die Spin-Gitter Relaxationszeit  $T_1$  wurde bei einigen Proben spektral aufgelöst mit der Saturation Recovery Methode gemessen, indem für jede Evolutionszeit jeweils ein Spektrum aufgezeichnet und der Magnetisierungszuwachs über das Anwachsen der Peakfläche beobachtet wurde. Bei dem mit  $2 \cdot 10^{12}$  Pb bestrahlten Kristall geschah dies auch an der  $F_2$  Linie. Es ergab sich als  $(15 \pm 6)$  ms, bei einem Feld von 8.35 T im *Tecmag* Spektrometer. Zwei weitere Spin-Gitter Relaxationszeiten der  $F_2$  Komponente wurden in Siegen bei 4.7 T bestimmt,  $(14.1 \pm 1.3)$  ms ( $3 \cdot 10^{11}$  Xe /cm<sup>2</sup>, *stopper*) und  $(8.2 \pm 0.8)$  ms ( $2 \cdot 10^{12}$  Pb/cm<sup>2</sup>).

Unter der Annahme, dass die Relaxation der  $F_2$  Moleküle hauptsächlich über den Mechanismus der Spin Rotation erfolgt, läßt sich ein Zusammenhang zwischen  $T_1$ , Dichte und Temperatur herstellen, woraus wiederum der Druck des  $F_2$  Fluides bestimmt werden kann [87]. Es ergab sich ein Wert zwischen 31.8 und 63.5 MPa für die  $3 \cdot 10^{11}$  Xe /cm<sup>2</sup>, *stopper* Probe, bzw. 18.5 bis 36.9 MPa für  $2 \cdot 10^{12}$  Pb/cm<sup>2</sup>.

Eine der ungeklärten Fragen ist das Zustandekommen der Kernstruktur in LiF bei einem LET größer als 10 keV/nm, welcher hier ebenfalls als Schwellenwert für die Bildung von molekularem Fluor erscheint. Wie oben<sup>40</sup> näher ausgeführt, wurde diese von Saleh und Eyal als eine poröse Struktur beschrieben, die durch Bildung und Freisetzung von  $F_2$  Gas entstehen soll. Schauen wir nun, wie meine Ergebnisse damit im Einklang stehen.

Bei der  $2 \cdot 10^{12}$  cm<sup>-2</sup> Pb Probe ergab die SAXS Messung einen Kernradius von  $(1.8 \pm 0.06)$  nm, was mit den Ergebnissen von [47], [44] und [46] übereinstimmt. Bei einer Fluenz von  $2 \cdot 10^{12}$  Pb Ionen/cm<sup>2</sup> gehören somit ca. 20 % des Bereichs innerhalb der Ioneneindringtiefe der schwer geschädigten Zone an, in welcher es zur  $F_2$  Bildung kommen sollte. Die Abschätzung des  $F_2$  Anteils im direkt bestrahlten Bereich aus der Signalintensität, unter Berücksichtigung des jeweiligen  $T_1$ , ergab einen Anteil von ca. 0.09 %, also 900 ppm. Nach den in [59] gegebenen Werten sollte etwa das 10 fache, zwischen 0.9 % und 1.1 % der Fluoratome innerhalb des bestrahlten Bereichs, als  $F_2$  Gas ausgestoßen werden.

Die vergleichbare Linienform der  $F_2$  Linie in LiF und Antozonit läßt eine ähnliche Größenverteilung der Kavitäten vermuten, was auch für größere  $F_2$  gefüllte Hohlräume in ersterem spricht. Tendenziell unterstützen die gemachten Beobachtungen somit die Interpretation des Kernschadenbereichs bei hohem LET als poröse Struktur jenseits einer sehr hohen Punktdefekt Konzentration.

## Annealing

Die in Abbildung 4.45 wiedergegebene Auswertung des oben beschriebenen spektral aufgelösten Annealingexperiments zeigt ein initiales Ansteigen des  $F_2$  Anteils, um schon bald bei Temperaturen zwischen 450 und 650 K auszuheilen. Da die  $V_3$ -Zentren bereits bei relativ niedrigen Temperaturen um 373 K beginnen auseinanderzubrechen und H-Zentren freizusetzen, ist hier ein Agglomerationsprozess denkbar. Ein ähnliches Verhalten wurde bereits von Knutson et. al. während des Annealings ihrer Neutronen bestrahlten LiF Proben beobachtet. Jedoch laufen dort diese Vorgänge erst bei deutlich höheren Temperaturen ab. Das Ansteigen des während der Bestrahlung erzeugten  $F_2$  Anteils beginnt erst bei 573 K, während das anschließend einsetzende Ausheilen im nächsten Schritt bei 633 K erfolgt [16]. Dies könnte eventuell auf die unterschiedliche Defektstruktur und Bestrahlungsbedingungen im Reaktor zurückzuführen sein.

Im Gegensatz dazu stehen die Beobachtungen von Davidson et. al. an mit Schwerionen bestrahltem LiF. Das bereits erwähnte auf einen  $F_2$  Komplex zurückgeführte 121 nm Band heilt ähnlich wie Abb. 4.45 zwischen 400 und 700 K aus, parallel zum Rückgang der SAXS Intensität [57]. Auch dies stützt die Vermutung, dass die  $F_2$  Gasblasen im Bereich des Kerns der Ionenspur anzusiedeln sind.

---

<sup>40</sup>Ebnd., Kapitel 3.4.4, Abschnitt Radiolyse

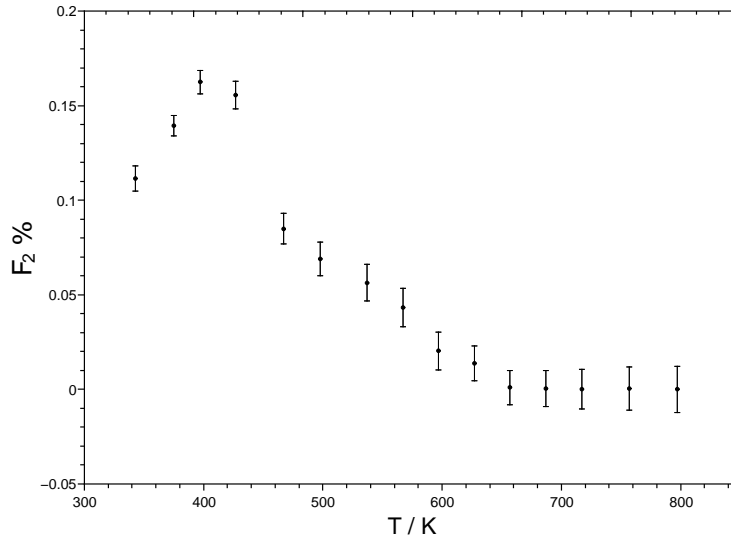


Abbildung 4.45: Das Ausheilverhalten des  $F_2$  Anteils in einer mit  $2 \cdot 10^{12} \text{ Au/cm}^2$  bestrahlten LiF Probe

#### 4.4.2 Metallisches Lithium

Zum Nachweis von metallischen Lithium wurde sowohl NMR als auch in besonderem Umfang CW-ESR Spektroskopie angewandt. Bei letzterer liefern die Leitungselektronen der Li Kolloide ein detektierbares Signal.

Lithium Kolloide wurden, wie im einleitenden Kapitel 3.4.4 dargestellt, in LiF in der Vergangenheit zwar regelmäßig nachgewiesen, jedoch zeigte sich, dass zu ihrer Bildung besondere Voraussetzungen erfüllt sein müssen. Wie oben erwähnt, ist die Bildung von Lithiumkolloiden durch die kleinere Gitterkonstante des Li Untergitters im Vergleich zu metallischen Lithium erschwert. In den Experimenten von Hopper und Bray [16] konnten sie nur in 2 von 36 untersuchten Proben, die während der Bestrahlung wahrscheinlich auf über 574 K erhitzt wurden, nachgewiesen werden. Auch bei der Untersuchung von durch Schwerionen bestrahlten Proben durch K. Schwartz et al. [55] waren sie nur bei drei Proben in einem engen Fluenzbereich zwischen  $5 \cdot 10^{10}$  und  $3 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$  nachzuweisen, ebenso nur bei Temperaturen oberhalb von 600 K. Gleichzeitig mußte es während der vorhergehenden Annealingschritte zur verstärkten Bildung von  $F_n$ -Zentren gekommen sein, d.h. das Verhältnis  $F_n$  zu F-Zentren wuchs mit steigenden Annealingtemperaturen stetig an. Im Gegensatz dazu wurde die Bildung von Verunreinigungskolloiden, in diesem Fall Magnesium Kolloide, in sämtlichen untersuchten Proben beobachtet, in Proben, in welchen es auch zur Li Kolloid Bildung kam, unterdrückte diese die Mg Kolloidbildung teilweise, aber nicht vollständig. Bei sehr hohen Fluenzen und damit einer hohen F-Zentren Konzentration, konnte keine Li Kolloidbildung beobachtet werden. Es scheint somit als ob die erst bei höheren Temperaturen als Li Kolloidbildung einsetzende Mg Kolloidbildung ein energetisch bevorzugter Vorgang ist, obwohl dafür Mg Ionen, Li Untergitter Leerstellen und F-Zentren Aggregate durch Diffusion zusammenkommen müssen [83].

Um zur Auflösung dieses Sachverhalts beizutragen, boten sich ergänzende ESR-spektroskopische Messungen an. Die ESR bietet gegenüber der Optischenabsorptionsspektroskopie zwei Vorteile: a)

Es können auch mit hohen Dosen bestrahlte Proben untersucht werden, denn die starke Verfärbung begrenzt hier eine quantitative Auswertung optischer Spektren. b) Li Kolloide sind über dem ganzen Temperaturbereich beobachtbar, während die Absorptionslinie der Li Kolloide von den intensiveren, sich überlagernden Banden einiger höherer F-Zentren überdeckt wird, wie aus Abb. 4.46 ersichtlich wird, und erst beobachtet werden kann, wenn diese hinreichend ausgeheilt sind.

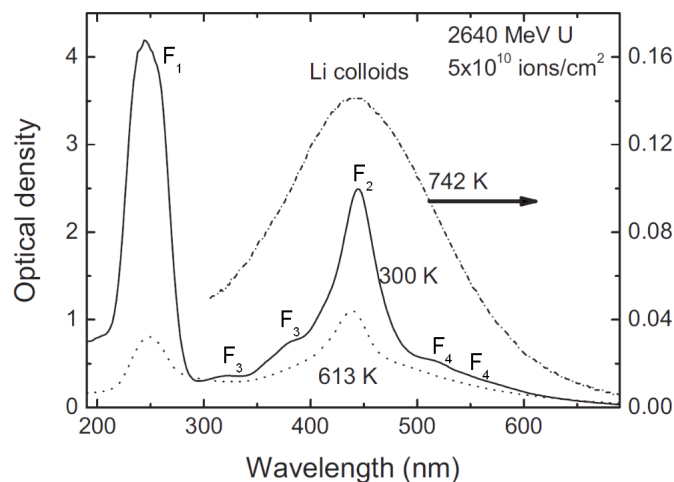


Abbildung 4.46: Optisches Absorptionsspektrum entnommen aus [55]

In Tabelle 4.7 sind die aufgenommenen ESR Messreihen zur Übersicht zusammengestellt.

## Experimente

Zur Untersuchung der Li Kolloidbildung wurden vier Messreihen in Proben mit unterschiedlicher Defektkonzentration und Verteilung im Rahmen zweier von mir betreuter Qualifikationsarbeiten von Petai Pip [10] und Sebastian Orth [11] aufgenommen. Bei der mit Elektronen bestrahlten Probe liegt eine homogene Defektverteilung vor, die absorbierte Dosis ist mit 1 MGy zudem ähnlich der bei dem SIS 2008 *stopper* Kristall. Dieser wurde ausgewählt, da die niedrige Fluenz durch die hohe Eindringtiefe der Projektile bei SIS Bestrahlung teilweise kompensiert wird und somit ein größeres mit Defekten durchsetztes Volumen zum Signal beiträgt als dies bei UNILAC Bestrahlung der Fall wäre. Die beiden Gold bestrahlten Kristalle unterscheiden sich durch die Fluenz, sodass der Einfluss der absoluten Defektkonzentration bei gleicher Anordnung um die Ionenspuren ersichtlich wird.

Die Messreihen wurden wieder nach der Methode des schrittweisen Ausheilens durchgeführt, ebenso wiederum mit Schrittweiten von 20° bei 20 Minuten im Ofen. Dazwischen wurde jeweils ein Spektrum bei Raumtemperatur aufgezeichnet.

## Ergebnisse und Diskussion

Hier sind wiederum nur die Ergebnisse dieser Experimente vorgestellt. Sämtliche einzelne Spektren für alle Proben und Temperaturen sowie die Methodik ihrer Auswertung sind in den erwähnten Arbeiten von Pip und Orth [10], [11] abgedruckt. Exemplarisch zeigt Abb. 4.47 ausgewählte Spek-

Fluenz	Projektil	Dosis	Temperaturbereich	Kommentar
$2 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$	2.19 GeV $^{197}\text{Au}$	27 MGy	RT - 773 K	
$6 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$	2.19 GeV $^{197}\text{Au}$	8.18 MGy	RT - 873 K	
$3 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$	21.1 GeV $^{130}\text{Xe}$	2 MGy	RT - 773 K	SIS 2008 <i>stopper</i>
-	10 MeV Elektronen	1 MGy	RT - 773 K	

Tabelle 4.7: ESR Annealing Experimente an Schwerionen bestrahlten LiF Kristallen

tren an der von Orth, an mit  $6 \cdot 10^{11} \text{ Au cm}^{-2}$  bestrahltem LiF, gemessenen Annealing Reihe.

Wie oben erwähnt gelang es nicht, die Li Kolloide auch im NMR Spektrum nachzuweisen. Dafür kommen zunächst zwei Erklärungsmöglichkeiten in Frage. Entweder ist die Menge an metallischem Li zu gering, um sich mit den zur Verfügung stehenden NMR Spektrometern nachweisen zu lassen. Auch bei Bildung von zu großen Kolloiden erschwert die durch den Skin Effekt bedingte limitierte Eindringtiefe der RF Strahlung die Detektierung mittels NMR. Alternativ müßten die mit ESR beobachteten Linien auf andere Weise als von metallischem Lithium verursacht werden. Um die Identifizierung zu verifizieren, wurde die mit  $6 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2} \text{ }^{197}\text{Au}$  bestrahlte Probe, an welcher von uns zuerst ein Li Kolloid Signal beobachtet wurde, ebenfalls mit optischer Absorptionsspektroskopie an der GSI untersucht. Hierbei konnte eine Absorptionslinie zwischen 350 und 550 nm wie in [55] beobachtet werden, die dort metallischem Li zugeschrieben wird. Ebenso gelang es Beuneu und Zogał in ihren mit Elektronen bestrahlten LiF Proben, in welchen sie mit ESR ein identisches, ebenfalls durch Bildung von Li Kolloiden erklärtes, Verhalten beobachten konnten, diese auch mit MAS  $^7\text{Li}$  NMR nachzuweisen und zu untersuchen [19], [20].

#### 4.4.3 Fazit

Es konnte, mittels NMR, erstmalig die schon lange vorhergesagte aber bisher nicht beobachtete Bildung von molekularen  $F_2$  auch in mit Schwerionen bestrahlten LiF Kristallen nachgewiesen werden. Ebenso hat sich der erwartete Zusammenhang zwischen dem Auftreten eines schwer geschädigten Kerns der Ionenspur bei einem Linearen Energieverlust größer 10 keV/nm und der Bildung von molekularem Fluor bestätigt. Die gemachten Beobachtungen unterstützen die Interpretation dieses Bereichs als poröse Struktur.

Die ESR ist in der Lage, die Bildung metallischer Li-Kolloide auch bei mit hohen Dosen bestrahlten Proben über dem gesamten Temperaturbereich mit höherer Empfindlichkeit als die NMR Spektroskopie zu beobachten. Sie ist damit, insbesondere bei Annealing Experimenten, eine sinnvolle Ergänzung sowohl zur NMR Spektroskopie und Relaxometrie als auch zur optischen Absorptionsspektroskopie.

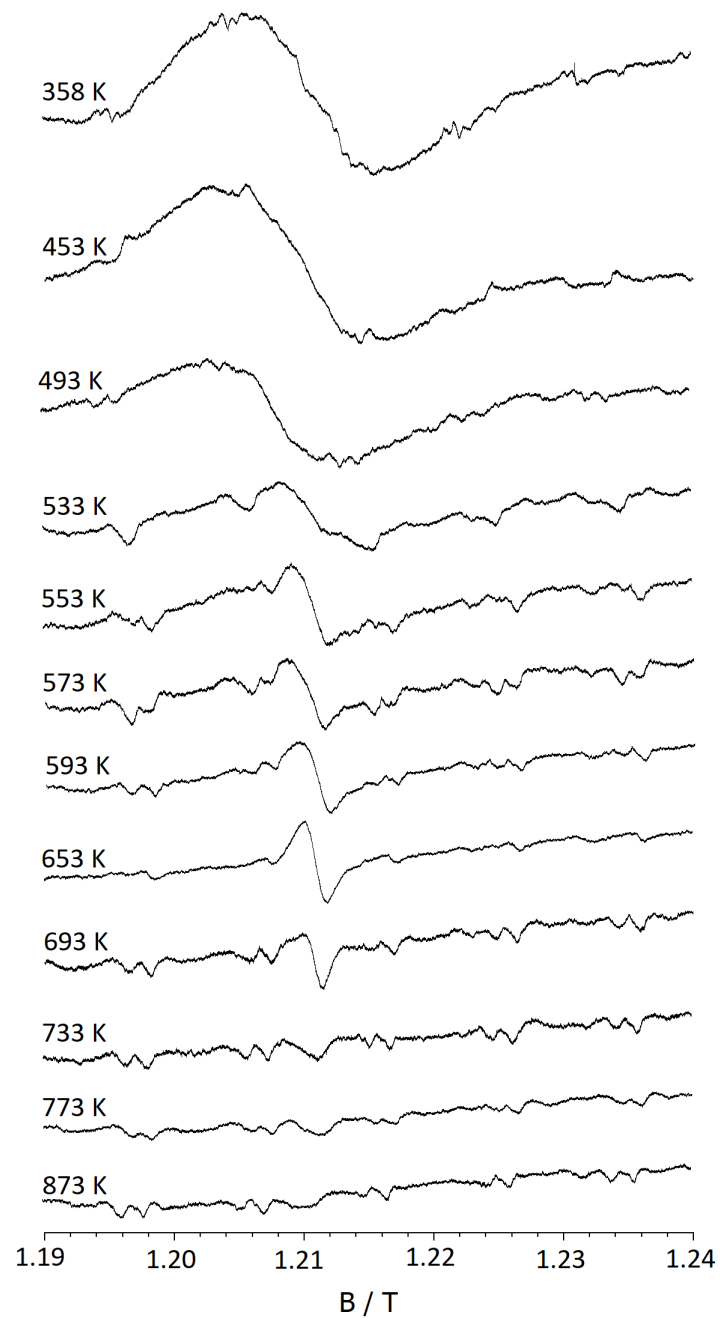


Abbildung 4.47: Reihe von ESR Spektren, jeweils aufgenommen an der mit  $6 \cdot 10^{11} \text{ Au cm}^{-2}$  bestrahlten LiF Probe nach Erhitzen bei den angegebenen Annealingtemperaturen. Gut ist das Ausheilen der paramagnetischen Zentren (Verschwinden des breiten Signals), die Ausbildung des Kolloid Signals und dessen anschließendes Verschwinden bei steigenden Temperaturen zu erkennen.

## Kapitel 5

# Andere Fluoridkristalle

Ein Teilaspekt des Projektes war die Frage, wie sehr sich die für LiF gemachten Beobachtungen auch auf andere Systeme übertragen lassen. Ergänzend zu den bereits von Holger Stork vorgenommen Messungen [1] wurden dazu die in Tabelle 5.1 zusammengestellten Experimente an  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{MgF}_2$  und  $\text{BaF}_2$  durchgeführt, um an hinreichend viele Daten für eine Bewertung zu gelangen. Alle orts aufgelösten Messungen wurden im Magnex-Gradientenmagneten bei 3.8 T durchgeführt, die Spektren im Spektrometer *Lena* bei 7 T gemessen. Die Graphen zu den orts aufgelösten Messreihen sind am Ende dieses Kapitels abgedruckt, die Spektren in [8] zu finden.

Angesichts der weiter offenen Fragen bei LiF und die für deren Klärung erforderlichen äußerst langwierigen Field-Cycling und Annealing Versuchsreihen erreichten die Experimente an diesen Kristallen letztendlich nie den ursprünglich angedachten Umfang. Insbesondere wurden keine analogen Field-Cycling und Annealing Messungen durchgeführt.

### 5.1 Vergleich mit LiF

Eine der wichtigeren gemachten Beobachtungen bei den Experimenten an LiF war die Erkenntnis, dass nur die absorbierte Dosis, nicht aber die Art des Projektils, ausschlaggebend für die gemessenen Relaxationsraten ist. Gestützt auf die FC Experimente ergab sich, dass dort die Spin Gitter Relaxation praktisch nicht durch die Verteilung der Defekte beeinflusst wird. Ein erster Schritt war auch, bei den anderen Kristallen nach Anzeichen für diesen Sachverhalt zu suchen. Analog zu Abb. 3.6<sup>1</sup> sind deshalb auch in Graph 5.1 die Relaxationsraten nahezu sämtlicher untersuchter bestrahlter Proben im direkt bestrahlten Bereich gegen die Energiedosis aufgetragen.

Soweit dies aus den begrenzten Daten zu sehen ist, folgen sowohl die Punkte der  $\text{CaF}_2$  (rote Dreiecke) und  $\text{MgF}_2$  (pinke, nicht ausgefüllte Dreiecke) Proben der bei LiF (schwarze Quadrate) bekannten  $T_1^{-1} \propto D_E$  Abhängigkeit. Bei  $\text{BaF}_2$  (blaue Rauten) fällt das Fazit weniger eindeutig aus.

Für die Zusammenstellung aller Daten in Abbildung 5.1 wurden auch ältere, ursprünglich in [1] publizierte Daten aufgenommen. Bei dieser Strahlzeit war es zu Unregelmäßigkeiten gekommen. Nach Ende der Bestrahlung wurde festgestellt, dass der Ionenstrahl eine ungewöhnlich hohe Inhomogenität aufwies. Somit ist es möglich, dass die tatsächliche Fluenz, und damit auch die absorbierte Dosis, nicht der angegebenen entsprach<sup>2</sup>. Bei den beiden hellblauen Punkten (schwache Rauten), die als einzige Punkte signifikant vom sonst gegebenen  $T_1^{-1} \propto D_E$  Zusammenhang abweichen, handelt es sich um zwei dieser Proben.

<sup>1</sup>Siehe dazu auch Kapitel 4.10 Abb. 4.29 und die zugehörige Diskussion in [1]

<sup>2</sup>Siehe dazu [1] Kapitel 4.4

Stoff	Fluenz	Projektil	Dosis	Art der Messung
BaF <sub>2</sub>	unbestrahlt	-	-	Ortsauflösung
BaF <sub>2</sub>	$3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$	1.73 GeV <sup>152</sup> Sm	21.66 MGy	Ortsauflösung
BaF <sub>2</sub>	$10^{12} \text{ cm}^{-2}$	1.73 GeV <sup>152</sup> Sm	7.221 MGy	Ortsauflösung
BaF <sub>2</sub>	$3 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$	1.73 GeV <sup>152</sup> Sm	2.167 MGy	Ortsauflösung
BaF <sub>2</sub>	$3 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$	2.71 GeV <sup>238</sup> U	5.73 MGy	Ortsauflösung
BaF <sub>2</sub>	$10^{11} \text{ cm}^{-2}$	2.71 GeV <sup>238</sup> U	1.91 MGy	Ortsauflösung
BaF <sub>2</sub>	$3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$	1.73 GeV <sup>152</sup> Sm	21.66 MGy	Spektrum
CaF <sub>2</sub>	$10^{12} \text{ cm}^{-2}$	1.78 GeV <sup>208</sup> Pb	14.39 MGy	Ortsauflösung
CaF <sub>2</sub>	$3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$	1.73 GeV <sup>152</sup> Sm	30.6 MGy	Ortsauflösung
CaF <sub>2</sub>	$10^{12} \text{ cm}^{-2}$	1.73 GeV <sup>152</sup> Sm	10.2 MGy	Ortsauflösung
CaF <sub>2</sub>	$3 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$	1.73 GeV <sup>152</sup> Sm	3.06 MGy	Ortsauflösung
CaF <sub>2</sub>	$10^{11} \text{ cm}^{-2}$	1.73 GeV <sup>152</sup> Sm	1.02 MGy	Ortsauflösung
CaF <sub>2</sub>	$3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$	1.73 GeV <sup>152</sup> Sm	30.6 MGy	Spektrum
MgF <sub>2</sub>	unbestrahlt	-	-	Ortsauflösung
MgF <sub>2</sub>	$10^{12} \text{ cm}^{-2}$	1.73 GeV <sup>152</sup> Sm	10.48 MGy	Ortsauflösung
MgF <sub>2</sub>	$3 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$	1.73 GeV <sup>152</sup> Sm	3.144 MGy	Ortsauflösung
MgF <sub>2</sub>	$10^{11} \text{ cm}^{-2}$	1.73 GeV <sup>152</sup> Sm	1.048 MGy	Ortsauflösung
MgF <sub>2</sub>	$10^{12} \text{ cm}^{-2}$	2.71 GeV <sup>238</sup> U	17.86 MGy	Ortsauflösung
MgF <sub>2</sub>	$3 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$	2.71 GeV <sup>238</sup> U	5.358 MGy	Ortsauflösung
MgF <sub>2</sub>	$10^{11} \text{ cm}^{-2}$	2.71 GeV <sup>238</sup> U	1.786 MGy	Ortsauflösung
MgF <sub>2</sub>	$3 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$	2.71 GeV <sup>238</sup> U	0.536 MGy	Ortsauflösung
MgF <sub>2</sub>	$10^{12} \text{ cm}^{-2}$	1.73 GeV <sup>152</sup> Sm	10.48 MGy	Spektrum
LaF <sub>3</sub>	unbestrahlt	-	-	Ortsauflösung

Tabelle 5.1: NMR Messungen an nicht LiF Kristallen

## 5.2 Schäden durch Sekundärstrahlung

Wie eingangs in Kapitel 3.4.6 dargestellt, kommt es in BaF<sub>2</sub> und CaF<sub>2</sub> zugunsten anderer Schadenstypen kaum zur Bildung von Punktdefekten. Die untersuchten MgF<sub>2</sub> Kristalle zeigten dagegen bereits im unbestrahlten Zustand sehr hohe Relaxationsraten<sup>3</sup>. Beides sind Punkte, welche die Detektion einer eventuellen Schädigung durch Sekundärstrahlung jenseits der Ioneneindringtiefe erschweren.

So gelang es bei sämtlichen ortsaufgelösten Messungen an mit Schwerionen bestrahlten Fluoriden jenseits von LiF, welche von mir oder H. Stork durchgeführt wurden, nur in zwei mit hohen Fluenzen bestrahlten CaF<sub>2</sub> Proben, eine erhöhte Relaxationsrate im nur indirekt bestrahlten Bereich nachzuweisen. Die entsprechenden Relaxationsratenprofile aus der Samarium Reihe sind in Abbildung 5.2 enthalten. Eine von Stork untersuchte CaF<sub>2</sub> Probe, welche mit <sup>208</sup>Pb Ionen und ähnlicher Dosis und Fluenz beschossen worden war, zeigte dahingehend keine Auffälligkeiten [1], obwohl der Kristall eine höhere Reinheit aufwies.

<sup>3</sup>T<sub>1</sub> = 17 und 30 s, bzw. 40 s im Falle der von Stork untersuchten Proben [1].



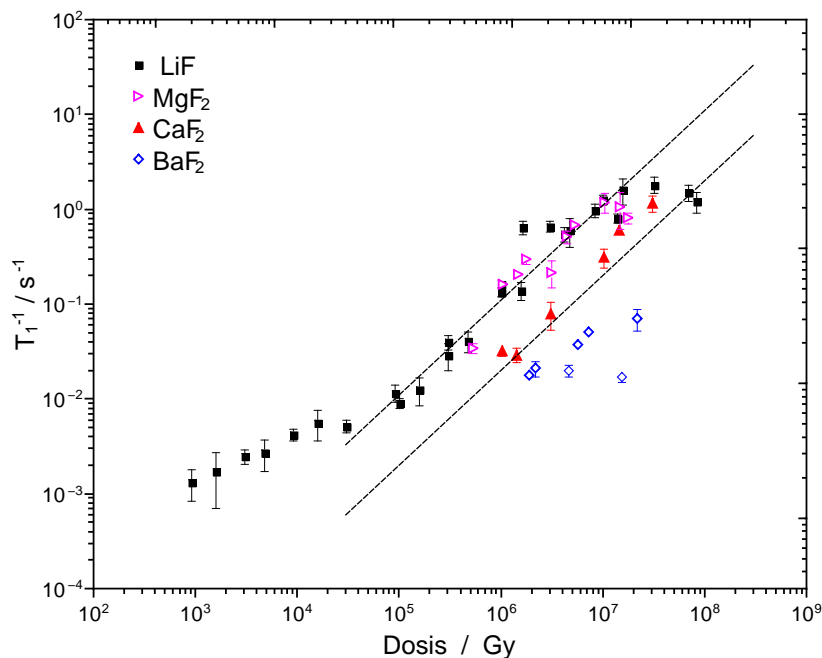


Abbildung 5.1: Relaxationsraten im direkt bestrahlten Bereich, aufgetragen gegen die Energiedosis. Die beiden Linien entsprechen jeweils einer Proportionalität von  $T_1^{-1} \propto D_E$ . Wie schon bei LiF (schwarz) ist diese im gleichen Bereich näherungsweise auch bei den anderen Kristallen zu finden.

### 5.3 Spektroskopie

Um die mögliche Bildung von molekularem Fluor zu untersuchen, wurden  $^{19}\text{F}$  NMR Spektren an den jeweils mit der höchsten Fluenz bestrahlten  $\text{BaF}_2$ ,  $\text{CaF}_2$  und  $\text{MgF}_2$  Proben aufgenommen. Besonders  $\text{CaF}_2$  erschien als geeigneter Kandidat, um dessen Vorhandensein zu untersuchen, da bereits bei in der Natur vorkommendem  $\text{CaF}_2$ , welches natürlicher Radioaktivität ausgesetzt war, elementares Fluor mittels NMR Spektroskopie nachgewiesen werden konnte<sup>4</sup>. Es war jedoch in keinem der drei Spektren eine Auffälligkeit in irgendeiner Form zu entdecken.

### 5.4 Fazit

Die vorhandene Literatur lässt generell ein zu LiF analoges Verhalten der mit NMR untersuchbaren Defektstrukturen in den untersuchten anderen Fluoriden erwarten. Die in begrenzter Zahl im Laufe

<sup>4</sup>Hierbei handelt es sich um das Mineral Antozonit aus der Gegend von Wölsendorf, welches vor ca.  $10^8$  Jahren gebildet wurde. Dieses enthält Uran der Isotope 235 und 238, sowie deren Tochternukleide [88]

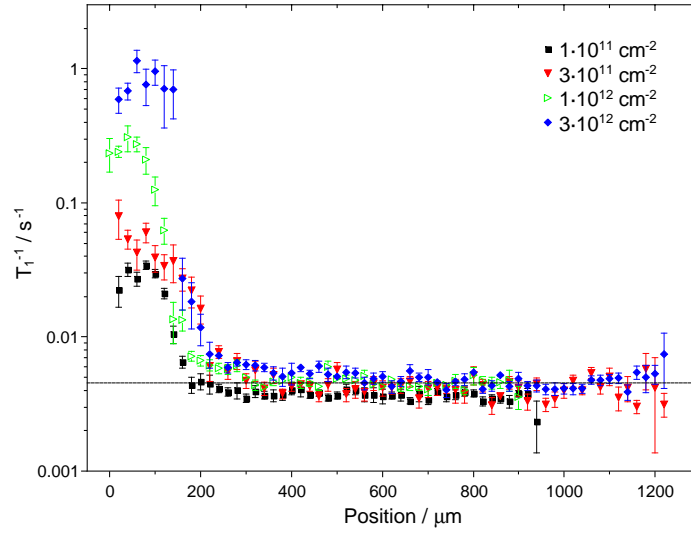


Abbildung 5.2: Relaxationsratenprofile der mit Samarium bestrahlten  $\text{CaF}_2$  Kristalle. Bei den beiden höchsten Fluenzen ist eine leicht erhöhte Relaxationsrate zu Beginn des indirekt bestrahlten Bereichs zu beobachten.

des Projektes durchgeführten Experimente bestätigen dies tendenziell.

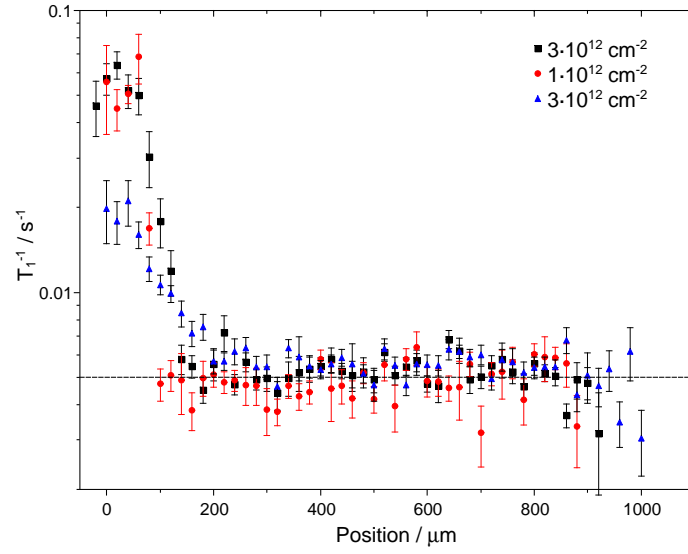


Abbildung 5.3: Relaxationsratenprofile der mit Samarium bestrahlten BaF<sub>2</sub> Kristalle.

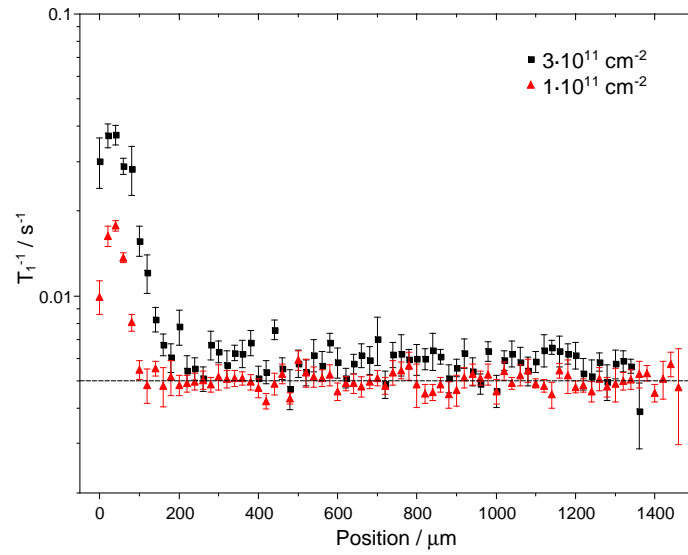


Abbildung 5.4: Relaxationsratenprofile der mit Uran bestrahlten BaF<sub>2</sub> Kristalle.

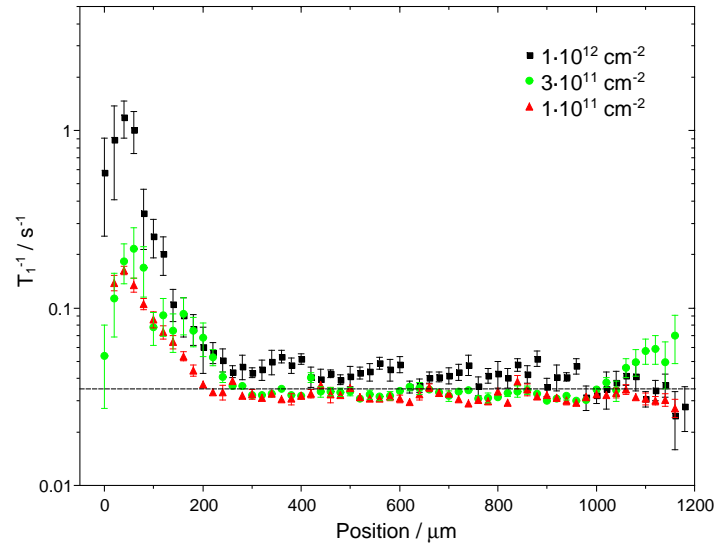


Abbildung 5.5: Relaxationsratenprofile der mit Samarium bestrahlten  $\text{MgF}_2$  Kristalle.

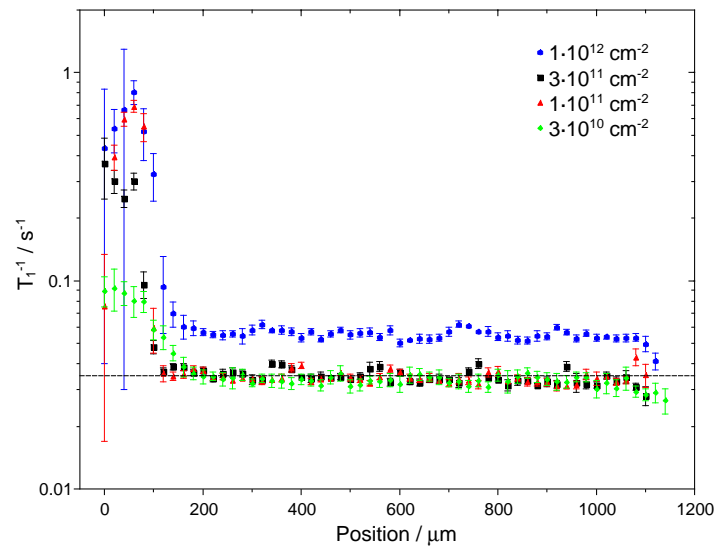


Abbildung 5.6: Relaxationsratenprofile der mit Uran bestrahlten  $\text{MgF}_2$  Kristalle.

# Kapitel 6

## Zusammenfassung und Fazit

### 6.1 Zusammenfassung der Ergebnisse

Im Laufe dieser Arbeit konnten die folgenden Erkenntnisse gewonnen werden:

- Ergänzende Untersuchungen zum Auftreten von Strahlenschäden im Bereich jenseits der Ioneneindringtiefe durch Sekundärstrahlung ergaben, zusammen mit von der Materialforschungsgruppe der GSI erzielten Ergebnissen [48], dass insbesondere leichte Projektile durch Kernreaktionen bereits bei im UNILAC möglichen Energien um die 10 MeV/u ein sehr hohes Schadenspotential haben.
- Die Eignung der Field-Cycling NMR für die Aufklärung der Defektstruktur wurde untersucht. Dabei ergab sich, dass die Defektverteilung keinen messbaren Einfluss auf die nukleare Spin-Gitter-Relaxation und ihre Dispersion hat, durchgeführte Simulationen kommen zu dem selben Ergebnis. Relaxationsraten und Feldabhängigkeit sind von der absorbierten Dosis abhängig, Proben mit stark unterschiedlicher Verteilung, aber nahezu gleicher Dosis weisen immer das gleiche Verhalten auf.
- Es wurden umfangreiche Annealingexperimente durchgeführt, um das Ausheilverhalten der Defekte ortsaufgelöst beobachten zu können.
- Die Defektverteilung hat dabei einen signifikanten Einfluss auf das Ausheilverhalten strahlengeschädigter LiF Kristalle.
- Die NMR ist in der Lage, Bildung von Kolloiden aus paramagnetischen Verunreinigungen ortsaufgelöst zu beobachten.
- Bis zu diesem Punkt ist der Abfall der Spin-Gitter Relaxationsrate proportional zum Abfall der F-Zentrenkonzentration.
- Die Bildung und das Ausheilen von metallischen Lithium Kolloiden konnte mittels ESR Spektroskopie beobachtet werden.
- Erstmals ist es auch gelungen, die Bildung von molekularem Fluor in mit Schwerionen bestrahlten LiF Kristallen durch NMR Spektroskopie zu beobachten.
- Der erwartete Zusammenhang zwischen dem Auftreten eines schwer geschädigten Kerns der Ionenspur bei einem Linearen Energieverlust größer 10 keV/nm und der Bildung von molekularem Fluor konnte nachgewiesen werden.

- Diese Korrelation, zusammen mit dem beobachteten analogen Ausheilverhalten von SAXS Struktur und  $F_2$  Linie, sowie der durch den Vergleich mit Antozonit erwarteten ähnlichen Verteilung der Kavitätsgrößen unterstützen die Interpretation des Kernschadensbereichs als poröse Struktur jenseits einer sehr hohen Punktdefekt Konzentration.

## 6.2 Vergleich der NMR mit alternativen Methoden

Zur Erläuterung dieser Fragestellung müssen die mit der MR erzielten Ergebnisse daraufhin überprüft werden, inwiefern es überhaupt möglich gewesen wäre, sie mit weiter verbreiteten Methoden zu gewinnen oder ob diese Erkenntnisse zumindest schneller hätten gewonnen werden können.

Ebenso wie die optische Absorptions-Spektroskopie ist die hier hauptsächlich verwendete NMR Relaxometrie primär auf, allerdings nur paramagnetische, Punktdefekte empfindlich, welche unabhängig vom Projektiltyp und Art der Bestrahlung erzeugt werden. Komplexere, Schwellenwert abhängige, strukturelle Schäden lassen sich damit, wenn überhaupt, nur indirekt untersuchen.

Im Gegensatz zu optischen Methoden werden die erzeugten Punktdefekte jedoch nicht direkt, sondern nur indirekt über ihre Auswirkungen auf mit der NMR messbare Größen wie die Spin-Gitter Relaxationsrate, beobachtet. Dies ist gleichzeitig Vor- wie Nachteil. Es erschwert die Interpretation der Messdaten, da komplexe Vorgänge wie die Relaxation an paramagnetischen Zentren dazu gut verstanden sein müssen, was aber andererseits auch weitergehende Rückschlüsse auf andere Parameter, wie etwa die Verteilung der Zentren, erlauben kann. Dadurch dass die Defekte nicht direkt gemessen werden können, macht dies aber auch die Stärke des NMR Signals unabhängig von der Defektkonzentration, selbst wenn längere  $T_1$  Zeiten dann längere Messzeiten notwendig werden lassen.

Eine Alternative zur orts aufgelösten Relaxometrie stellt die mikrophotospektrometrische Technik da, wie sie von Perez et al. zur eindimensionalen bildgebenden Analyse von Strahlenschäden in LiF durch Schwerionenbeschuss eingesetzt wurde [89], [90]. Sie kann ähnlich unserem orts aufgelösten Verfahren an Punkten senkrecht zur Ionenspur messen, besitzt allerdings ihre eigenen instrumentellen Limitierungen, wie eine begrenzte maximale Dicke der Probe und ultimativ die generelle Eignung des zu untersuchenden Materials für optische Verfahren.

Die NMR Spektroskopie kann direkt zur Klärung offener Fragestellungen, wie durch den Nachweis von molekularem Fluor als Radiolyseprodukt, beitragen, ohne dass ein gesonderter Aufbau dafür benötigt wird.

### 6.2.1 Fazit

Orts aufgelöste Relaxometrie hat sich in dieser Arbeit über Jahre weiterhin als einfache und nicht destruktive Analysemethode bewährt. Sie verdient, als ergänzendes Verfahren zu traditionellen Methoden mehr Beachtung zu finden. Die aufgrund der langen  $T_1$  Zeiten in nur leicht oder ungeschädigten Bereichen der Kristalle sehr langen Messzeiten von typischerweise einem Tag für ein einzelnes Relaxationsratenprofil bis hin zu einem Monat und mehr, für vollständige orts aufgelöste Annealing oder FC Experimente, erscheinen dafür zusammen mit dem voluminösen NMR Equipment und der dahinter stehenden Infrastruktur<sup>1</sup> als Haupthinderungsgrund.

Die Field Cycling Daten bleiben schwierig zu interpretieren, die Hoffnung, damit zur Strukturaufklärung beitragen zu können, bleibt, zumindest für LiF, bis auf weiteres unerfüllt. Nach den Ergebnissen dieser Arbeit halte ich es für unwahrscheinlich, dass dies eines Tages doch gelingen sollte. Sowohl die NMR als auch die ESR Spektroskopie haben ihr Potential als ergänzende Analysemethoden bei der Untersuchung von Strahlenschäden unter Beweis gestellt. Besonders durch den direkten

---

<sup>1</sup>Hier ist vor allem an Cryomagnete und Kühlanlagen zu denken.

Nachweis von Radiolyseprodukten gelang es einen Beitrag zur Analyse von Strahlenschäden zu leisten, während die Ergebnisse der Field Cycling NMR zumindest das Verständnis der Relaxation an paramagnetischen Zentren vertiefen konnten.

## 6.3 Ausblick

Diese Arbeit hat viele Ansätze aufgezeigt, wie durch Verwendung von MR-Techniken das Verständnis von Strahlenschäden in Festkörpern weiter gefördert werden kann. Diese Techniken müssten für ein vollständiges Verständnis weiter verfolgt werden. Ebenso vielfältig sind die Möglichkeiten zur instrumentellen Verbesserung der eingesetzten Verfahren für diesen Anwendungsschwerpunkt. Hier sind nun thematisch gegliedert die mir wichtigsten Punkte dargestellt.

### 6.3.1 Ortsaufgelöste Relaxometrie

Sowohl zur Beobachtung der Bildung von Verunreinigungs-kolloiden als auch bei der Untersuchung von Strahlenschäden durch Sekundärstrahlung hat sich die ortsaufgelöste Relaxometrie außerordentlich gut bewährt und zuverlässige Resultate erbracht. In beiden Fällen wäre durch eine Fortführung der Arbeit in diesen Bereichen ein weiterer Erkenntnisgewinn zu erwarten.

### 6.3.2 Verbesserung des 1D-Microimaging Aufbaus

Bei längerfristiger Weiternutzung des Microimaging Aufbaus wäre die Entwicklung eines neuen Probenkopfes mit automatischer Ausrichtung der Probe von großem Vorteil, auch wenn dafür durch das zu erwartende höhere Gewicht unter Umständen auf die Fähigkeit zu FC-Experimenten verzichtet werden müsste. Bei den bisherigen Umsetzungen erfolgte eine Optimierung der Verkipfung über das Messen der Flankenbreite der Magnetisierungsprofile der zu untersuchenden Probe selbst. Bei einigen Proben ohne Zonen mit hoher Defektkonzentration, wie etwa fast ausgeheilten Kristallen während Annealingexperimenten, können ausschließlich sehr hohe  $T_1$  Zeiten in der Größenordnung von 1000 s über den gesamten Kristall auftreten. Selbstredend wirkt sich dies sehr ungünstig auf den notwendigen Zeitaufwand für eine optimale Ausrichtung aus. Die Fähigkeit, die Probe ohne Messung ihrer Flanke optimal ausrichten zu können, ist daher anzustreben.

### 6.3.3 FC Relaxometrie

Bisherige Messungen haben ergeben, dass auch die elektronischen Spin-Gitter Relaxationszeiten, zumindest über weite Bereiche, von der Dosis und dem äußeren Magnetfeld abhängig sind. Es gibt Hinweise auf eine Kopplung der Zentren untereinander, oberhalb einer kritischen Dichte. Simulationsrechnungen haben gezeigt, dass diese Abhängigkeiten bereits in den beobachteten Größenordnungen einen großen Einfluss auf die nukleare Spin-Gitter-Relaxation haben können. Um letztere besser erklären und einen größeren Nutzen daraus ziehen zu können, ist es daher notwendig, dieses Verhalten näher zu untersuchen, um zumindest eine Systematik erkennen zu können.

Schon alleine durch das sich um mehrere Größenordnungen unterscheidende  $T_{1e}$  von F-Zentren und Verunreinigungen ist eine tiefere Betrachtung der gleichzeitigen Relaxation an verschiedenen Typen von paramagnetischen Zentren nötig. Dies trifft besonders für die Untersuchung des indirekt bestrahlten Bereichs zu, da hier durch Sekundärstrahlung erzeugte Defekte nur eine weitere Klasse paramagnetischer Zentren darstellen und nicht im gleichen Maße wie im direkt bestrahlten Bereich dominieren. Die Simulationen sind dazu entsprechend zu erweitern, um die Aussagekraft der Spin-Gitter Relaxations-Dispersions-Kurven in Bereichen mit geringen Strahlenschäden zu erhöhen.

### 6.3.4 Radiolyse

Als Ergänzung zu den oben vorgestellten Annealingexperimenten an LiF wäre es sehr wünschenswert, auch das Ausheilverhalten von  $F_2$ -Gas Blasen näher zu untersuchen als es mir möglich war und eine ähnlich hinreichend detaillierte Systematik aufzustellen. Neben langwierigen Messungen an einer größeren Anzahl Proben wäre auch ein verfeinertes Messverfahren nötig, um den  $F_2$  Anteil in der Probe während der einzelnen Temperaturstufen genauer bestimmen zu können. Sowohl die beobachteten Unterschiede zum Ausheilverhalten in Neutronen bestrahlten LiF Proben als auch die Parallelen zum Ausheilen des SAXS detektierten schwer geschädigten Kerns der Spur sind interessante Ansätze, um mehr über die Struktur der molekulares Fluor beinhaltenden Defekte zu erfahren.

### 6.3.5 Flussabhängige Serien und unreine Kristalle

Bei einigen mit Magnetresonanz Methoden gut zu beobachtenden Effekten, wie der Bildung von Verunreinigungskolloiden oder Radiolyseprodukten, besteht über die Bildung von Vorgängerdefekten eine Abhängigkeit vom Fluss während der Bestrahlung. Auch die im Kristall bereits vorhandenen Konzentrationen von Verunreinigungen können diese beeinflussen. Es wären daher interessante Ergebnisse davon zu erwarten, auch unter diesen Gesichtspunkten ausgewählte und bestrahlte Probenserien mit den hier vorgestellten Methoden zu untersuchen. Zu denken ist auch dabei insbesondere wieder daran, die Effizienz der Fluorgasbildung besser verstehen zu lernen.



# Kapitel 7

## English Summary

As already mentioned in the preface, the most important results of this thesis were recently also published separately in English [13]. Generally, the utilized NMR techniques, 1D NMR relaxometry, including Field-Cycling experiments, as well as EPR and NMR spectroscopy, did proof themselves as valuable tools for the examination of radiation damage and a good supplement to more common methods like optical absorption spectroscopy. However NMR is severely limited by the long  $T_1$  times in the examined systems. In Lithium fluoride the spin lattice relaxation times range from about 1 s, in the most heavily damaged crystals, to 2000 s in the most pure specimen. Thus it typically takes an entire day to measure a single spatially resolved relaxation rate profile.

### 7.1 Spatially Resolved Relaxometry

Spatially Resolved Relaxometry was the most commonly utilized analysis method for this work. Our technique was later expanded by me during my Master Thesis to also allow for spatially resolved Field-Cycling experiments. The spectrometer in its final shape is described in [69], the technique itself in [21] and [67].

The transition region identified in our older publications [22] could be without doubt identified as an imaging artifact, which was later also confirmed by a study from Douletbetkova et. al. using Atomic Force Microscopy (AFM) to directly inspect the zone in question [52].

For this thesis I further studied the deep coloration, defects caused by secondary radiation far beyond the projectile range. My predecessor Holger Stork could already identify the emission of characteristic x-rays [23] as coloration mechanism for heavy projectiles. However, later experiments did show that the effect is much more pronounced after irradiation with lighter projectiles, especially  $^{64}\text{Ni}$ . After irradiation with  $^{64}\text{Ni}$  ions NMR was able to detect defects up to a depth of 2.5 mm beyond the surface of the crystal.

Further experiments carried out by the materials research group at GSI detected a plethora of light mass fragments beyond the sample during irradiation, which are created by nuclear reactions between the projectiles and target nuclei [48]. Thus providing an explanation for the deep coloration observed on samples irradiated with light projectiles.

## 7.2 Field-Cycling NMR

By the use of Field-Cycling NMR we hoped to learn more about defect distribution from spin-lattice relaxation rate dispersion data, using the directly irradiated region with its known defect distribution as model for simulations and interpretation.

Over several years a great amount of FC data was collected by measuring various irradiated samples with different projectiles, doses and defect distributions. These efforts were additionally supported by simulations of the spin-lattice relaxation on paramagnetic centers within our samples. While still far away from matching all data perfectly, they could replicate the behavior qualitatively and proofed themselves as a valuable tool for interpreting the experiments.

Both, experiments and simulations did show that, at least in LiF, the spin-lattice relaxation rate dispersion only depends on the deposited dose, but not the defect distribution. Spindiffusion is happening too quickly over the timescale of  $T_1$  for the defect distribution to have any measurable effect.

## 7.3 Annealing Experiments

All experiments followed the principle called stepwise annealing, i.e. the sample was heated in an external oven to a predetermined temperature for 20 minutes and then measured at room temperature with spatial resolution. Here too, a wide number of samples was measured systematically, but we were more limited due to the excessive time required for these experiments. It took about one month to examine one sample throughout the entire temperature range, from room temperature up to 800 K.

The most remarkable observation was an effect dubbed *Super Annealing* by us (Graph 4.39). Within the ion range spin lattice relaxation rates drop beyond the level found in the undamaged parts of the sample during the course of an annealing experiment, which could be attributed to the formation of impurity colloids. Formerly paramagnetic impurity ions agglomerate and thus no longer influence spin-lattice relaxation times. At higher temperatures these colloids dissolve again (Graph 4.40).

Generally, the relaxation rate decline is proportional to the disappearance of simple F-Centers during annealing, while the defect distribution has an decisive influence on annealing behavior.

## 7.4 Radiolysis

The expected formation of molecular fluorine could be observed for the first time in heavy ion irradiated samples by NMR spectroscopy.  $F_2$  molecules could only be found in samples irradiated with high fluences, most likely limited by sensitivity, and more significantly a linear energy loss greater than 10 keV/nm. The same threshold also encountered for the appearance of the heavily damaged, SAXS detectable, core zone along the ion path. Although the limited data does only allow for a tentative conclusion, the observed analogous annealing behavior between the  $F_2$  line and the SAXS detectable structure, as well as an expected similar distribution of cavity sizes as found in Antonzonite, supports the interpretation of the core damage zone as a porous structure, beyond a high density of point defects.

These experiments lead to a cooperation with the *Auf der G nne* group from the University of Siegen, which was researching the formation of molecular fluorine in various minerals due to natural radioactivity. The results, more details about the environment of the  $F_2$  molecules, were published separately in [87].

Also the formation and dissolution of metallic Lithium colloids could be detected by CW ESR

spectroscopy during annealing experiments.

## 7.5 Other Crystals

Additionally a number of other system related to LiF, namely  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{MgF}_2$  and  $\text{BaF}_2$ , were also examined after heavy ion irradiation. Due to the enormous time required for the LiF experiments these measurements never reached the once planned extent. Tentatively they produced comparable results.

## 7.6 Danksagung

Ich danke allen die dazu beigetragen haben das diese Arbeit nach so langer Zeit noch Wirklichkeit werden konnte. Besonderer Dank gilt zuerst den von mir einst betreuten Studenten Manuel Becher, Abdel Mansouri, Kai-Christian Meyer, Sebastian Orth, Petai Pip und Simon Quittek die alle hervorragende Arbeit geleistet und mit viel Engagement zum letztlich großen Umfang des Projektes entscheidend beigetragen haben.

Dr. Beatrice Schuster und ihr Nachfolger Dr. Anton Romanenko von der Materialforschungsgruppe der GSI, besonders für Organisation und Durchführung der Bestrahlungen unserer Proben. Beide waren auch einmal in der Woche, am wechselnden Tag unserer Arbeitsgruppensitzung, über viele Jahre gute Bürogenossen. Ebenso von der Materialforschungsgruppe danke ich insbesondere Prof. Dr. Kurt Schwartz für viele fruchtbare Diskussionen und Messungen mit dem optischen Absorptionsspektrometer, auch seinem damaligen Gast Dr. Michael Sorrokin und Prof. Dr. Christina Trautmann, welche stets offen für alle meine Anliegen waren.

Meinem Vorgänger und Betreuer meiner Master Thesis Dr. Holger Stork der mit unglaublichen Arbeitseifer in kürzester Zeit die Grundlagen des Projekts geschaffen hatte.

Der ganzen ehemaligen AG Fujara und besonders meinen langjährigen Kollegen Dr. Markus Rosenstihl, Dr. Benjamin Kresse, Stephan Reuter sowie dem Team vom Grundpraktikum für die stets gute Arbeitsatmosphäre, viele anregende Kaffe-, Grillrunden und Kneipenabende, ebenso den unvergessenen AK Treffen. Unserem Laborleiter Dr. Alexei Privalov welcher mit viel Erfahrung, Geschick und Kompetenz bei sämtlichen Messungen und Problemen stets beratend zur Verfügung stand. All unseren Gruppentechnikern: Dem stets sehr engagierten Frank Fischer für seine Hilfe bei der Probenpräparation und allen im weitesten Sinne chemischen Aufgabenstellungen, den Mechanikern Heinz Rutscher und Harald Plößer, sowie meinen Bürogenossen Stefan Schmitt und Joachim Haschka, welche mir bei allen anfallenden Aufgaben und Problemen, Modifikationen und Reparaturen an unseren Spektrometern oder dem Stickstoff- und Heliumfüllen stets kompetent und hilfsbereit zur Seite standen.

Dr. Hergen Breitzke und der ganzen AG Buntkowsky, sowie Dr. Vinicius Ribeiro Celinski und der AG Auf der Günne für die zusätzlichen NMR-spektroskopischen Untersuchungen von Proben, in welchen es zur Bildung von molekularem Fluor gekommen war. Der AG Stühn für die SAXS Messungen.

Prof. Dr. Franz Fujara, der mir diese Arbeit ermöglicht hat und ohne dessen Zuspruch und Rat ich sie niemals vollendet hätte.

Meinen Eltern ohne deren langjährige Unterstützung weder mein Studium noch diese Arbeit möglich gewesen wären.

# Literaturverzeichnis

- [1] H. Stork: *Ortsaufgelöste NMR an schwerionenbestrahlten Kristallen*, Dissertation, TU Darmstadt (2009).
- [2] A. Hamburger: *Ortsaufgelöste NMR an schwerionenbestrahlten LiF-Kristallen*, Bachelor Thesis, TU Darmstadt (2007).
- [3] B. Schuster: *Oxide ceramics under extreme pressure and radiation conditions*, Dissertation, TU Darmstadt (2011).
- [4] M. Ditter: *Entwicklung und Test eines orts aufgelösten mechanischen Field Cycling Spektrometers*, Master Thesis, TU Darmstadt (2009).
- [5] S. Quittek: *Simulationsrechnungen zur Spin-Gitter-Relaxation an Paramagnetischen Zentren*, Master Thesis, TU Darmstadt (2012).
- [6] K-C. Meyer: *Berechnung der Spin-Gitter-Relaxationszeit in schwerionenbestrahlten LiF-Kristallen*, Master Thesis, TU Darmstadt (2013).
- [7] K-C. Meyer: *Elektronenspinresonanz-Messungen an Lithiumfluorid-Kristallen*, Bachelor Thesis, TU Darmstadt (2011).
- [8] A. Mansouri: *NMR-Spektroskopie an strahleninduzierten Fluormolekülen in Fluoridkristallen*, Bachelor Thesis, TU Darmstadt (2012).
- [9] M. Becher: *Ortsaufgelöste NMR-Relaxometrie von Ausheilprozessen in ionenbestrahlten LiF-Kristallen*, Bachelor Thesis, TU Darmstadt (2013).
- [10] P. Pip: *Untersuchungen zur Aggregation von Defekten und Metallkolloidbildung in schwerionenbestrahltem LiF mittels ESR*, Bachelor Thesis, TU Darmstadt (2014).
- [11] S. Orth: *Annealing-Untersuchungen an schwerionenbestrahlten LiF-Kristallen mittels magnetischer Resonanz*, Staatsexamensarbeit, TU Darmstadt (2013).
- [12] A. Hamburger: *Flache Hochfrequenz-Spulen in der SFG-NMR*, Ausarbeitung zur Miniforschung, TU Darmstadt (2007).
- [13] M. Ditter, M. Becher, S. Orth, K. Schwartz, C. Trautmann, F. Fujara: *Spatially resolved magnetic resonance studies of swift heavy ion induced defects and radiolysis products in LiF crystals*, NIM B 441 (2019), 70-78.
- [14] M. H. Levitt: *Spin dynamics, Basics of Nuclear Magnetic Resonance*, 2nd Edition, Wiley (2008).

- [15] E. Fukushima, S. B. W. Roeder: *Experimental Pulse NMR - A Nuts and Bolts Approach*, 2nd Edition, Chichester (1986).
- [16] C. D. Knutson, H. O. Hooper and P. J. Bray: *A Nuclear Magnetic Resonance study of decomposition in neutron-irradiated LiF*, J. Phys. Chem. Solids, Vol. 27, (1966) 147-161.
- [17] R. Kaplan, P. J. Bray: *Electron-Spin Paramagnetic Resonance studies of Neutron-Irradiated LiF*, Phys. Rev., Vol. 129, (1963) 1919-1937.
- [18] T. Klempt: *Untersuchung strahlungsinduzierter F-Zentren in Lithiumfluorid mit Hilfe der magnetischen Resonanz*, Disseratation, TU-Dortmund (2002).
- [19] O. J. Zogał, F. Beuneu, P. Vajda, P. Florian, D. Massiot:  *$^7\text{Li}$  and  $^6\text{Li}$  magic angle spinning NMR studies of two types of metallic Li colloids formed by electron irradiation in LiF*, Phys. Rev. B 66 (2002), 064101.
- [20] F. Beuneu, P. Vajda, O.J. Zogał: *Li colloids created by electron-irradiation of LiF: A great wealth of properties*, NIM B 191 (2002), 149–153.
- [21] H. Stork, A. Hamburger, A. Gädke, F. Fujara, K. Schwartz: *Spatially resolved characterization of heavy ion irradiated crystals using static field gradient nuclear magnetic resonance*, J. Phys.: Condens. Matter 20 (2008), 275236 (4pp).
- [22] H. Stork, K-P. Dinse, F. Fujara, A. Hamburger, P. Jakes, R. Neumann, B. Schuster, K. Schwartz, C. Trautmann: *Spatially resolved characterization of Xe ion irradiated LiF crystals using static field gradient NMR*, J. Phys.: Condens. Matter 20 (2008), 465215 (6pp).
- [23] H. Stork, K-P. Dinse, M. Ditter, F. Fujara, W. Masierak, R. Neumann, B. Schuster, K. Schwartz, C. Trautmann: *Spatially resolved nuclear spin relaxation, electron spin relaxation and light absorption in swift heavy ion irradiated LiF crystals*, J. Phys.: Condens. Matter 22 (2010) 185402.
- [24] M. Boccannuso, A. Benyagoub, K. Schwartz, C. Trautmann, M. Toulemonde: *Study of the damage produced in  $\text{CaF}_2$  by swift heavy ion irradiation*, NIM B 191 (2002), 301–305.
- [25] K. Schwartz, C. Trautmann, R. Neumann: *Electronic excitations and heavy-ion induced processes in ionic crystals*, NIM B 209 (2003), 73-84.
- [26] A.S. El-Said, M. Cranney, N. Ishikawa, A. Iwase, R. Neumann, K. Schwartz, M. Toulemonde, C. Trautmann: *Study of heavy-ion induced modifications in  $\text{BaF}_2$  and  $\text{LaF}_3$  single crystals*, NIM B 218 (2004), 492–497.
- [27] A.S. El-Said, R. Neumann, K. Schwartz, C. Trautmann: *Swelling and creation of color centers in  $\text{MgF}_2$  single crystals irradiated with energetic heavy ions*, NIM B 245 (2006), 250–254.
- [28] C. Trautmann, M. Toulemonde, K. Schwartz, J.M. Costantini, A. Müller: *Damage structure in the ionic crystal LiF irradiated with swift heavy ions*, NIM B 164-165 (2000) 365-376.
- [29] A.T. Davidson, J.D. Comins, A.G. Kozakiewicz, K. Schwartz, C. Trautmann: *Fast heavy ion induced VUV absorption in LiF crystals*, NIM B 191 (2002) 212–215.
- [30] S. Nakonechnyi, T. Kärner, A. Lushchik, Ch. Lushchik, V. Babin, E. Feldbach, I. Kudryavtseva, P. Liblik, L. Pung, E. Vasil'chenko: *Low-temperature excitonic, electron-hole and interstitial-vacancy processes in LiF single crystals*, J. Phys: Condens. Mat. 18 (2006), 379–394.

- [31] K. Schwartz, M. Lang, R. Neumann, M. V. Sorokin, C. Trautmann, A. E. Volkov, K.-O. Voss: *Damage creation in LiF and NaCl crystals irradiated with swift heavy ions at 8 and 300 K*, phys. stat. sol. (c) 4, No. 3, (2007), 1105–1109.
- [32] A. Lushchik, Ch. Lushchik, K. Schwartz, F. Savikhin, E. Shablonin, A. Shugai, E. Vasil'chenko: *Creation and clustering of Frenkel defects at high density of electronic excitations in wide-gap materials*, NIM B 277 (2012) 40–44.
- [33] M. R. Mayhugh, R. W. Christy: *V<sub>3</sub> Band in LiF*, Phys. Rev. B Vol. 2 No. 8 (1970).
- [34] E. M. Winter, D. R. Wolfe, R. W. Christy: *Dichroism of V Bands in Potassium and Rubidium Halides*, Phys. Rev., Vol. 186, No. 3 (1969), 949–952.
- [35] H. Spalt: *Diffuse Röntgenstreuung an  $\gamma$ -bestrahlten LiF-Einkristallen*, Z. angew. Phys. 29 (1970), 269.
- [36] L. W. Hobbs, A. E. Hughes, D. Pooley: *A Study of Interstitial Clusters in Irradiated Alkali Halides Using Direct Electron Microscopy*, Proc. R. Soc. Lond. A. 332 (1973), 167–185.
- [37] O. B. Geiß: *Strahleninduzierte Prozesse in LiF-Kristallen und Verifikation dreidimensionaler Dosisverteilungen nach Schwerionenbestrahlung*, Dissertation, Universität GhK Kassel (1997).
- [38] T. Klempt, O. Kanert, D. Suter: *F centers in LiF: A nuclear magnetic resonance study*, phys. stat. sol. (b) 236, No. 1, 151–165 (2003).
- [39] N. Itoh, A. M. Stoneham: *Excitonic model of track registration of energetic heavy ions in insulators*, NIM B 146 (1998) 362–366.
- [40] N. Medvedev, B. Ziaja: *Multistep transition of diamond to warm dense matter state revealed by femtosecond X-ray diffraction*, Scientific Reports 8 (2018), 5284.
- [41] K. Schwartz, A. E. Volkov, M. V. Sorokin, C. Trautmann, K.-O. Voss, R. Neumann, M. Lang: *Effect of electronic energy loss and irradiation temperature on color-center creation in LiF and NaCl crystals irradiated with swift heavy ions*, Phys. Rev. B 78 (2008), 024120.
- [42] K. Schwartz, M. V. Sorokin, A. Lushchik, Ch. Lushchik, E. Vasilchenko, R. M. Papaleo, D. de Souza, A. E. Volkov, K.-O. Voss, R. Neumann, C. Trautmann: *Color center creation in LiF crystals irradiated with 5- and 10-MeV Au ions*, NIM B 266 (2008), 2736–2740.
- [43] L. L. Regel, V. R. Boriskin, S. E. Knab, G. G. Urusovskaya, A. A. Alekseeva, L. I. Klechkovskaya: *Influence of Irradiation with Heavy Ions on the Defect Structure and Mechanical Properties of LiF Crystals*, phys. stat. sol. (a), 73 (1982) 255–266.
- [44] C. Trautmann, K. Schwartz, J. M. Costantini, T. Steckenreiter, M. Toulemonde: *Radiation defects in lithium fluoride induced by heavy ions*, NIM B 146 (1998) 367–378.
- [45] A. Dauletbekova, K. Schwartz, M. V. Sorokin, A. Russakova, M. Baizhumanov, A. Akilbekov, M. Zdorovets, M. Kolobardin: *F center creation and aggregation in LiF crystals irradiated with  $^{14}\text{N}$ ,  $^{40}\text{Ar}$ , and  $^{84}\text{Kr}$  ions*, NIM B 326 (2014), 311–313.
- [46] K. Schwartz, C. Trautmann, T. Steckenreiter, O. Geiß, and M. Krämer: *Damage and track morphology in LiF crystals irradiated with GeV ions*, Phys. Rev. Vol. 58 No. 17 (1998)
- [47] S. A. Saleh, Y. Eyal: *Porous track cores along wakes of swift Pb ions in LiF*, NIM B 230 (2005) 246–250

- [48] M. V. Sorokin, K. Schwartz, K.-O. Voss, O. Rosmej, A.E. Volkov, R. Neumann: *Color centers beyond the swift ion ranges in LiF crystals*, NIM B 285 (2012), 24–29.
- [49] V.R. Regel, L.I. Alekseeva, A.A. Urusovskaya, G.G. Knab, G.V. Sotserdotova: *Peculiarities of the interaction of accelerated  $12C+6$  ions with LiF crystals*, Radiat. Eff. 82 (1984) 157.
- [50] E. Vasil'chenko I. Kudryavtseva, T. Kärner, A. Lushchik, V. Nagirnyi, S. Nakonechnyi: *Creation of stable defects by VUV radiation, electrons and swift ions in LiF crystals at 8 or 300 K*, Russ. Phys. J. 49 (10) (2006), 111 – 114.
- [51] R. Spohr: *Ion Tracks and Microtechnology - Principles and Applications*, Vieweg (1990).
- [52] A. Douletbetkova, J. Maniks, I. Manika, A.T. aklibekov, M.V. Zdorovets, Y. Bikhert, K. Schwartz: *Color centers and nanodefects in LiF crystals irradiated with 150 MeV Kr ions*, NIM B 286 (2012) 56-60.
- [53] J. Mönig: *Realistische Abschätzung der Strahlenschädigung von Steinsalz bei der Einlagerung von HAW in Bohrlöchern*, Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH (1997).
- [54] A. Lushchik, Ch. Lushchik, K. Schwartz, E. Vasil'chenko, R. Papaleo, M. Sorokin, A. E. Volkov, R. Neumann, C. Trautmann: *Creation of nanosize defects in LiF crystals under 5- and 10-MeV Au ion irradiation at room temperature*, Phys. Rev. B 76 (2007), 054114.
- [55] K. Schwartz, A. E. Volkov, M. V. Sorokin, R. Neumann, C. Trautmann: *Effect of irradiation parameters on defect aggregation during thermal annealing of LiF irradiated with swift ions and electrons*, Phys. Rev. B 82, 144116 (2010).
- [56] K. Schwartz, G. Wirth, and C. Trautmann, T. Steckenreiter: *Ion-induced formation of colloids in LiF at 15 K*, Phys. Rev. 56 No. 17 (1997), 711-714.
- [57] A. T. Davidson, K. Schwartz, J. D. Comins, A. G. Kozakiewicz, M. Toulemonde, C. Trautmann: *Vacuum ultraviolet absorption and ion track effects in LiF crystals irradiated with swift ions*, Phys. Rev. B 66 (2002), 214102.
- [58] S. A. Saleh, Y. Eyal: *Structure model and small-angle scattering cross sections of latent ion tracks in dielectric solids*, J. Appl. Cryst. (2007) 40, 71-76.
- [59] S. A. Saleh, Y. Eyal: *Core structure of latent heavy-ion tracks in 100 LiF derived by small-angle X-ray scattering*, J. Appl. Cryst. (2007) 40, 121-125.
- [60] Ziegler J. F., Ziegler M.D., Biersack J. P.: *The Stopping and Range of Ions in Matter*, <http://www.srim.org/>, (2015).
- [61] Ziegler J. F., Ziegler M.D., Biersack J. P.: *SRIM - The Stopping and Range of Ions in Matter*, James zeigler, Lulu Press, (2008).
- [62] N. Bloembergen: *On The Interaction of Nuclear Spins in a Crystalline Lattice*, Physica 15, 386 (1949)
- [63] W. E. Blumberg: *Nuclear Spin-Lattice Relaxation Caused by Paramagnetic Impurities*, Phys. Rev. 119, 79 (1960).
- [64] H.E. Rorschach: *Nuclear Relaxation in Solids by Diffusion to Paramagnetic Impurities*, Physica 30, 38 (1964).



- [65] I.J. Lowe, D. Tse: *Nuclear Spin-Lattice Relaxation via Paramagnetic Centers*, Pys. Rev. 166, 279 (1968).
- [66] J. van Tol, K.-P. Dinse, H. Stork, F. Fujara, B. Schuster, K. Schwartz: *Anomalous Phases in Cavity-Free 240 GHz Pulsed ENDOR Spectra of 1.44 GeV Xe- Irradiated LiF*, Appl. Magn. Res. 44 (2013), 117-132.
- [67] H. Stork, A. Gädke, N. Nestle, F. Fujara: *Flat RF coils in static field gradient nuclear magnetic resonance*, Journal of Magnetic Resonance 200 (2009), 321–327.
- [68] A. Gädke: *Diffusionseffekte in volumenselektiver NMR auf kleinen Längenskalen*, Dissertation, TU Darmstadt (2009).
- [69] M. Ditter, H. Stork, B. Schuster, F. Fujara: *Combining one-dimensional stray-field micro-imaging with mechanical field-cycling NMR: A new spectrometer design*, Journal of Magnetic Resonance 209 (2011), 47–52.
- [70] T. Feiweier, B. Geil, O. Isfort, F. Fujara: *Demonstrating the Spatial Resolution of Field Gradient NMR*, Journal of Magnetic Resonance 131 (1998), 203–208.
- [71] A. Gädke, M. Rosenstihl, C. Schmitt, H. Stork, N. Nestle: *DAMARIS – A Flexible and Open Software Platform for NMR Spectrometer Control*, Diffusion Fundamentals 5 (2007), 6.1-6.9.
- [72] O. Lips: *Aufbau eines NMR-Field-Cycling Spektrometers*, Diplomarbeit, Dortmund (1999).
- [73] O. Lips, A. F. Privalov, S. V. Dvinskikh, F. Fujara: *Magnet Design with High B0 Homogeneity for Fast-Field-Cycling NMR Applications*, Journal of Magnetic Resonance 149 (2001), 22–28.
- [74] D. Plendl: *Entwicklung eines Magnetsystems für elektronische Field-Cycling-NMR unter Verwendung ferromagnetischer Materialien*, Diplomarbeit, Darmstadt (2008).
- [75] D. Plendl, M. Fujara, A. F. Privalov, F. Fujara: *Energy efficient iron based electronic field cycling magnet*, Journal of Magnetic Resonance 198 (2009), 183–187.
- [76] S. R. Kline: *Reduction and Analysis of SANS and USANS Data Using IGOR Pro*, J. Appl. Cryst. 39 (2006) 895–900.
- [77] NIST Center for Neutron Research: *SANS Model Function Documentation v4.00*, [https://www.ncnr.nist.gov/programs/sans/data/Download/SANS\\_Model\\_Docs\\_v4.00.pdf](https://www.ncnr.nist.gov/programs/sans/data/Download/SANS_Model_Docs_v4.00.pdf), (2008), 49-51.
- [78] J. Czudek, L. Jarczyk, B. Kamys, A. Magiera, R. Siudak, A. Stralkowski, B. Styczen, J. Hebenstreit, W. Oelert, P. von Rossen, H. Seyfarth, A. Budzanowski, A. Szczurek: *Fragmentation of  $^{12}\text{C}$  projectiles interacting with  $^{12}\text{C}$ ,  $^{27}\text{Al}$ , and  $^{58}\text{Ni}$  nuclei at energy 28.7 MeV/nucleon*, Phys. Rev. C 43 (1991) 1248.
- [79] B.T. Gravely, J.D. Memory: *Experimental and Theoretical Investigation of the NMR Line Shapes of LiF and NaF Single Crystals*, Phys. Rev. B 3 (1971) 3426-3431.
- [80] I.J. Lowe, S. Gade: *Density-Matrix Derivation of the Spin-Diffusion Equation*, Pys. Rev. 156, 3 (1967), 817-825.
- [81] V. I. Bakmutov: *The  $^{29}\text{Si}$   $T_1$  and  $T_2$  NMR relaxation in porous paramagnetic material  $\text{SiO}_2\text{-MnO-Al}_2\text{O}_3$* , Solid State Nuclear Magnetic Resonance 34 (2008), 197-201.
- [82] H. Stöcker (Hrsg.): *Taschenbuch der Physik*, 5. Auflage, Verlag Harri Deutsch (2005).

- [83] A. T. Davidson, J. D. Comins, A. M. J. Raphuthi, A. G. Kozakiewicz, E. J. Sendezera, T. E. Derry: *Colour centres, dislocations and colloids in ion-implanted LiF and LiF(Mg)*, J. Phys.: Condens. Matter 7 (1995), 3211.
- [84] Monique Body, Gilles Silly, Christophe Legein, Jean-Yves Buzare: *Cluster Models and ab Initio Calculations of Inorganic Fluorides*, J. Phys. Chem. B 109 (2005), 10270-10278.
- [85] J.W. Emsley, L. Phillips: *Fluorine Chemical Shifts*, Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc. 7 (1971), 1-520.
- [86] S. Berger, S. Braun, H.-O. Kalinowski: *NMR-Spektroskopie der Nichtmetalle Band 4: 19F-NMR-Spektroskopie*, Georg Thieme Verlag (1994).
- [87] V.R. Celinski, M. Ditter, F. Kraus, F. Fujara, J. Schmedt Auf der Günne: *Trace Determination and Pressure Estimation of Fluorine F<sub>2</sub> Caused by Irradiation Damage in Minerals and Synthetic Fluorides*, Chem. Eur. J. 22(51) (2016), 18388-18393.
- [88] J. Schmedt auf der Günne, M. Mangstl, F. Kraus : *Elementares Fluor F<sub>2</sub> in der Natur – In-situ-Nachweis und Quantifizierung durch NMR-Spektroskopie*, Angew. Chem. 124 (2012), 7968 –7971.
- [89] A. Perez, J. Davenas, C. H. S. Dupuy: *Ionisation Induced Defects in Alkali Halide Single Crystals*, NIM 132 (1976), 219-227.
- [90] A. Perez, E. Balanzat, J. Dural: *Experimental study of point-defect creation in high-energy heavy-ion tracks*, Phys. Rev. B 41, 7 (1990), 3943-3950.

## Anhang A

# Übersicht aller im Projekt untersuchten Proben

Hier seien nun als Referenz und zum einfacheren Vergleich die wichtigsten Parameter aller im Laufe dieses Projektes untersuchten Proben zusammen dargestellt. Die Aufstellung beinhaltet sowohl die für meine Arbeit bestrahlten Kristalle als auch solche, die ursprünglich für die Dissertation von H. Stork [1] angefertigt wurden. Viele von jenen sind hier zu Vergleichszwecken in Graphen enthalten, wurden mit anderen Methoden untersucht oder sind Teil einer weiterführenden Analyse. Die Kristalle sind entsprechend gekennzeichnet, weitere Resultate und experimentelle Details ist dort nachzuschlagen. Die LiF Kristalle wurden in der Regel von der Firma Korth<sup>1</sup> bezogen. Nach Abschluss des Projektes wurden die Proben zur Archivierung in die Obhut von F. Fujara gegeben (Stand August 2019).

### A.1 $T_1$ in unbestrahlten LiF Kristallen

Wie schon die vorhergehenden NMR-Arbeiten zeigten, kann die Spin-Gitter Relaxationszeit in marktüblichen unbehandelten Lithiumfluoridkristallen je nach der Konzentration intrinsischer paramagnetischer Verunreinigungen um mehrere Größenordnungen schwanken. Stork fand in fünf von ihm untersuchten LiF Proben unterschiedlicher Anbieter  $T_1$  Zeiten zwischen 52 und 1290 s<sup>2</sup>. Letzterer Wert wurde in einem LiF Kristall des Typs *Korth Spezial* gemessen, dessen Bestände in den ersten Jahren des Projekts für weitere Bestrahlungen eingesetzt wurden. Nachdem diese aufgebraucht waren, wurden 2010 und 2012 neue Kristalle beschafft. Ersterer (2010) besaß ein  $T_1$  von 400 s, während es sich beim zweiten Kristall um die reinste von Korth lieferbare Serie, gedacht als Sichtfenster für VUV Anwendungen, mit einem  $T_1$  von 1900 s handelte. Zusätzlich wurde bei mehreren Gelegenheiten auf in der Materialforschungsgruppe verfügbare LiF Proben, für kurzfristige Bestrahlungen oder wenn unreinere Proben vonnöten waren, zurückgegriffen.

---

<sup>1</sup>Korth Kristalle GmbH, Kiel, [www.korth.de](http://www.korth.de)

<sup>2</sup>Alle hier erwähnten  $T_1$  Zeiten wurden bei 3.8 T und Raumtemperatur gemessen.

## A.2 Untersuchte Proben

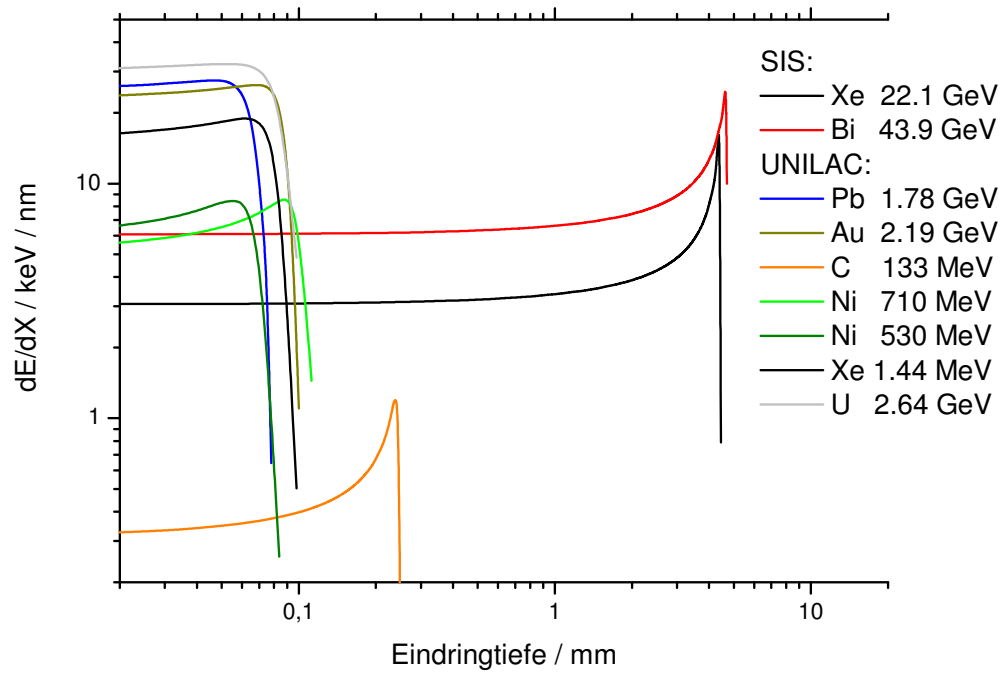


Abbildung A.1: Der lineare Energieverlust in LiF aller untersuchten Projektile im Vergleich.

Energie und Projektil	Dosis/ MGy	Fluenz/ cm <sup>-2</sup>	LET/ keV/nm	Eindringtiefe/ µm	Kommentar
710 MeV <sup>64</sup> Ni	41	10 <sup>13</sup>	5-9	105	
550 MeV <sup>64</sup> Ni	43.5	10 <sup>13</sup>	6-9	77.3	
550 MeV <sup>64</sup> Ni	4.35	10 <sup>12</sup>	6-9	77.3	-
550 MeV <sup>64</sup> Ni	1.30549	3 · 10 <sup>11</sup>	6-9	77.3	-
550 MeV <sup>64</sup> Ni	0.435	10 <sup>11</sup>	6-9	77.3	-
550 MeV <sup>64</sup> Ni	0.044	10 <sup>10</sup>	6-9	77.3	-
550 MeV <sup>64</sup> Ni	0.013	3 · 10 <sup>9</sup>	6-9	77.3	-
10 MeV elec	1	-		> Dicke	[37]
γ-Quanten	0.272	-		> Dicke	[18]
133 MeV <sup>12</sup> C	8.234	2.5 · 10 <sup>13</sup>	0.3-1.3	245.4	-
133 MeV <sup>12</sup> C	0.329	10 <sup>12</sup>	0.3-1.3	245.4	[1]
133 MeV <sup>12</sup> C	0.099	3 · 10 <sup>11</sup>	0.3-1.3	245.4	[1]
133 MeV <sup>12</sup> C	0.033	10 <sup>11</sup>	0.3-1.3	245.4	[1]
133 MeV <sup>12</sup> C	9.88 10 <sup>-3</sup>	3 · 10 <sup>10</sup>	0.3-1.3	245.4	[1]
133 MeV <sup>12</sup> C	3.29 10 <sup>-3</sup>	10 <sup>10</sup>	0.3-1.3	245.4	[1]
133 MeV <sup>12</sup> C	9.88 10 <sup>-4</sup>	3 · 10 <sup>9</sup>	0.3-1.3	245.4	[1]
1.78 GeV <sup>208</sup> Pb	7.6 10 <sup>-3</sup>	10 <sup>8</sup>	25-27	76.07	[1]?
1.78 GeV <sup>208</sup> Pb	0.052	3 · 10 <sup>8</sup>	25-27	76.07	[1]?
1.78 GeV <sup>208</sup> Pb	0.017	10 <sup>9</sup>	25-27	76.07	[1]
1.78 GeV <sup>208</sup> Pb	0.175	10 <sup>10</sup>	25-27	76.07	[1]
1.78 GeV <sup>208</sup> Pb	0.524	3 · 10 <sup>10</sup>	25-27	76.07	[1]
1.78 GeV <sup>208</sup> Pb	1.747	10 <sup>11</sup>	25-27	76.07	[1]
1.78 GeV <sup>208</sup> Pb	5.239	3 · 10 <sup>11</sup>	25-27	76.07	[1]
1.78 GeV <sup>208</sup> Pb	14.19	10 <sup>12</sup>	25-27	76.07	[1]
2.19 GeV <sup>197</sup> Au	68.18	5 · 10 <sup>12</sup>	23-26	97	-
2.19 GeV <sup>197</sup> Au	13.63	10 <sup>12</sup>	23-26	97	-
2.19 GeV <sup>197</sup> Au	8.181	6 · 10 <sup>11</sup>	23-26	97	-
2.19 GeV <sup>197</sup> Au	5.45	4 · 10 <sup>11</sup>	23-26	97	-
2.19 GeV <sup>197</sup> Au	4.09	3 · 10 <sup>11</sup>	23-26	97	-
2.19 GeV <sup>197</sup> Au	1.36	10 <sup>11</sup>	23-26	97	-
2.64 GeV <sup>238</sup> U	1.71	10 <sup>11</sup>	30-33	93.9	[1]
2.64 GeV <sup>238</sup> U	85.3	5 · 10 <sup>12</sup>	30-33	93.9	[1]
1.44 GeV <sup>130</sup> Xe	0.1	10 <sup>10</sup>	16-19	87.3	[1]
1.44 GeV <sup>130</sup> Xe	0.3	3 · 10 <sup>10</sup>	16-19	87.3	[1]
1.44 GeV <sup>130</sup> Xe	1	10 <sup>11</sup>	16-19	87.3	[1]
1.44 GeV <sup>130</sup> Xe	3	3 · 10 <sup>11</sup>	16-19	87.3	[1]
1.44 GeV <sup>130</sup> Xe	10	10 <sup>12</sup>	16-19	87.3	[1]
22.1 GeV <sup>130</sup> Xe	0.89	3 · 10 <sup>11</sup>	4-7	4400	SIS <i>mitte</i>
22.1 GeV <sup>130</sup> Xe	2.06	3 · 10 <sup>11</sup>	7-18	4400	SIS <i>stopper</i>
43 GeV <sup>152</sup> Bi	1.2	3 · 10 <sup>11</sup>	6-7	4670	SIS <i>hinten</i>
43 GeV <sup>152</sup> Bi	3.3	3 · 10 <sup>11</sup>	12-27	4670	SIS <i>stopper</i>

Tabelle A.1: Die wichtigsten Parameter aller im Rahmen dieser Arbeit untersuchten LiF Proben.

Energie und Projektil	Dosis/ MGy	Fluenz/ $\text{cm}^{-2}$	mittlerer LET/ keV/nm	Eindringtiefe/ $\mu\text{m}$	Kommentar
1.73 GeV $^{152}\text{Sm}$	2.17	$3 \cdot 10^{11}$	21.9	88.03	
1.73 GeV $^{152}\text{Sm}$	7.22	$10^{12}$	21.9	88.03	
1.73 GeV $^{152}\text{Sm}$	21.66	$3 \cdot 10^{12}$	21.9	88.03	
2.71 GeV $^{238}\text{U}$	1.91	$10^{11}$	37.4	84.38	
2.71 GeV $^{238}\text{U}$	5.73	$3 \cdot 10^{11}$	37.4	84.38	
1.78 GeV $^{208}\text{Pb}$	4.66	$3 \cdot 10^{11}$	30.4	67.82	[1]
1.78 GeV $^{208}\text{Pb}$	15.53	$10^{12}$	30.4	67.82	[1]

Tabelle A.2: Die wichtigsten Parameter aller im Rahmen dieses Projektes untersuchten BaF<sub>2</sub> Proben.

Energie und Projektil	Dosis/ MGy	Fluenz/ $\text{cm}^{-2}$	mittlerer LET/ keV/nm	Eindringtiefe/ $\mu\text{m}$	Kommentar
1.78 GeV $^{208}\text{Pb}$	1.439	$10^{11}$	28.4	68.85	[1]
1.78 GeV $^{208}\text{Pb}$	14.39	$10^{12}$	28.4	68.85	[1]
1.73 GeV $^{152}\text{Sm}$	1.02	$10^{11}$	20.2	90.58	
1.73 GeV $^{152}\text{Sm}$	3.06	$3 \cdot 10^{11}$	20.2	90.58	
1.73 GeV $^{152}\text{Sm}$	10.2	$10^{12}$	20.2	90.58	
1.73 GeV $^{152}\text{Sm}$	30.6	$3 \cdot 10^{12}$	20.2	90.58	

Tabelle A.3: Die wichtigsten Parameter aller im Rahmen dieses Projektes untersuchten CaF<sub>2</sub> Proben.

Energie und Projektil	Dosis/ MGy	Fluenz/ $\text{cm}^{-2}$	mittlerer LET/ keV/nm	Eindringtiefe/ $\mu\text{m}$	Kommentar
2.71 GeV $^{238}\text{U}$	0.536	$3 \cdot 10^{10}$	34.9	84.36	
2.71 GeV $^{238}\text{U}$	1.786	$10^{11}$	34.9	84.36	
2.71 GeV $^{238}\text{U}$	5.358	$3 \cdot 10^{11}$	34.9	84.36	
2.71 GeV $^{238}\text{U}$	17.86	$10^{12}$	34.9	84.36	
1.73 GeV $^{152}\text{Sm}$	1.048	$10^{11}$	20.5	88.16	
1.73 GeV $^{152}\text{Sm}$	3.144	$3 \cdot 10^{11}$	20.5	88.16	
1.73 GeV $^{152}\text{Sm}$	10.48	$10^{12}$	20.5	88.16	
1.78 GeV $^{208}\text{Pb}$	1.481	$10^{11}$	28.9	66.82	[1]
1.78 GeV $^{208}\text{Pb}$	4.444	$3 \cdot 10^{11}$	28.9	66.82	[1]
1.78 GeV $^{208}\text{Pb}$	14.81	$10^{12}$	28.9	66.82	[1]

Tabelle A.4: Die wichtigsten Parameter aller im Rahmen dieses Projektes untersuchten MgF<sub>2</sub> Proben.

## Anhang B

### Der aufgehende Besen

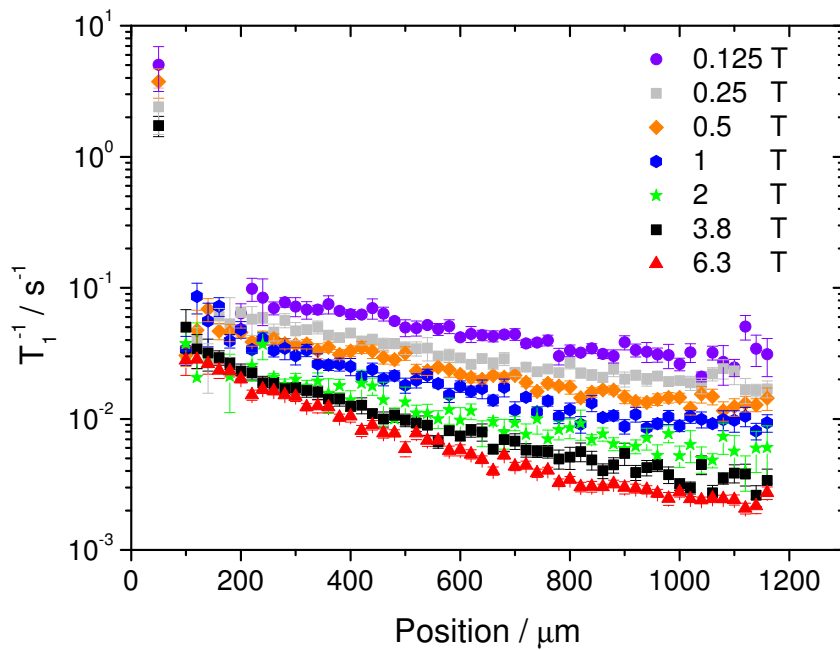


Abbildung B.1: Der aufgehende Besen: Relaxationsratenprofile eines mit  $10^{13} \text{ Ni/cm}^2$  (11.4 MeV/u) bestrahlten LiF Kristalls. Die Punkte im bestrahlten Bereich wurden separat mit dem FC 1 Spektrometer und in Cryomagneten gemessen.

Wie in Kapitel 4.2 erwähnt, erfolgte die Untersuchung der mit  $10^{13} \text{ Ni/cm}^2$  (11.4 MeV/u) bestrahlten LiF Probe sehr früh im Projekt als eine der ersten orts aufgelösten Field-Cycling Messreihen, wodurch diese zusammen mit einer scheinbar bemerkenswerten Dispersion, lange fehl-

terpretiert und den Umständen der Messung zuwenig Aufmerksamkeit gewidmet wurde. Anders als in Abbildung 4.24 sind in den Relaxationsratenprofilen in Graph B.1 sämtliche Datenpunkte verzeichnet, wodurch diese die Form eines *aufgehenden Besens* erhalten. Optisch ist die das genaue Gegenstück zum *zugehenden Besen* der  $10^{13}$  Ni/cm<sup>2</sup> Probe niederer Energie<sup>1</sup>, auch wenn aufgrund des unterschiedlichen Bereichs der Evolutionsfelder nur eine bedingte Vergleichbarkeit besteht. Die Daten wurden so auch in [69] zusammen mit dem Spektrometer Design publiziert.

Wäre dies ein realer Effekt, stünde diese Dispersion im Widerspruch zu allen andern FC Messungen, die alle konsistent zueinander sind, und sämtlichen durchgeführten Simulationen. Bei allen anderen Proben zeigte sich das in Kapitel 4.2 beschriebene Verhalten. Denn der Übergang zwischen den Exponenten  $m=1$  und  $m=0.5$  verschiebt sich mit zunehmender Defektkonzentration zu höheren B-Feldern, wodurch die, etwa in Abbildung 4.25 zu sehende, stärkere Feldabhängigkeit näher an der bestrahlten Seite der Probe zustande kommt. Hier würde sich ein umgekehrtes Verhalten manifestieren.

Bereits während der Messung wurde das Experiment, wie oben erwähnt, nach Erreichen eines Evolutionsfeldes von 0.125 T vorzeitig abgebrochen, da  $T_1$  zu kurz wurde, um noch brauchbare Ergebnisse erzielen zu können. In Abbildung B.1 macht sich dies durch den Einbruch der Relaxationsraten zu Beginn des indirekt bestrahlten Bereichs bemerkbar.

Das orts aufgelöste mechanische Field-Cycling war für Proben mit  $T_1$ -Zeiten im Bereich jenseits der Ioneneindringtiefe von einigen hundert bis tausend Sekunden konstruiert worden. Es wurden Transferzeiten von unter 10 s realisiert, welche diesen gegenüber klein sind [4]. Bei der vorliegenden mit  $10^{13}$  Ni/cm<sup>2</sup> (11.4 MeV/u) bestrahlten LiF Probe beträgt die gemessene  $T_1$ -Zeit bei 3.8 T zu Beginn des indirekt bestrahlten Bereichs (Position 100  $\mu$ m) jedoch bereits  $(31.4 \pm 8.6)$  s. Für  $B_{ev}=0.125$  T verkürzt sich diese weiter auf einen erwarteten Wert von 8.3 s (Aus den Messdaten extrapoliert). Dem gegenüber stand im Experiment eine reine Transferzeit vom Hochfeld bei 6.3 T (Vorpolarisation) zum Evolutionsfeld 0.125 T von 3.75 s. Hinzu kommen weitere 2.75 s um vom Evolutionsfeld zurück zum Messfeld (3.8 T) zum Auslesen der Magnetisierung zu fahren. Während ersterer beginnt die während der Vorpolarisation im Hochfeld aufgebaute klar definierte Magnetisierung der Probe bereits bei den durchfahrenen niedrigeren Feldern wieder zu zerfallen, während sie sich bei der Fahrt vom Evolutionsfeld bis zum Auslesen der Magnetisierung bei 3.8 T wieder aufbaut, was einem schlechten Kontrast der maximalen und minimalen Werte von  $M(t)$  über das gemessene Intervall der Evolutionszeiten,  $t_{ev} = 2$  s bis 256 s, zur Folge hat. Zu diesem schon ungünstigen Verhältnis von  $T_1$ -, bzw. Evolutions- zu Transferzeiten kommt als weitere Unsicherheit ein, in dieser zeitlichen Größenordnung, nicht exakt reproduzierbares Bewegungsprofil des Probenkopfes hinzu. Um höhere Beschleunigungen, eine gleichmäßigere Last am Piezolinearmotor und somit gleichmäßigere Bewegungsprofile zu erlauben, wird im Bereich des Führungsrohrs unterhalb des Probenkopfes durch Zuführung von Druckluft ein Überdruck erzeugt, um dessen Gewicht auszugleichen. Schwankungen im Druckluftsystem können das Fahrprofil und somit die Relaxation in den während des Transfers durchfahrenen Feldern beeinflussen.

Ab einer Position von 200  $\mu$ m jenseits der bestrahlten Oberfläche sind auch für  $B_{ev}=0.125$  T noch plausible Fits von  $M(t)$  möglich. Auch die letzten Datenpunkte für jedes Feld weisen, durch die imperfekte Ausrichtung der Probe und entsprechend weniger Material in der angeregten Schicht, einen erhöhten Fehler auf. Lässt man diese Bereiche aus, bleibt Abb. 4.24, in welcher nur die große Schwankung der Profile für  $B_{ev}= 1$  und 2 T noch einen *aufgehenden Besen* suggerieren.

---

<sup>1</sup> Abbildung 4.25 in Kaptitel 4.2



# Anhang C

## Messreihen

Hier sind nochmals sämtliche von mir aufgenommene Messreihen aufgelistet. Die zugehörigen Rohdaten und Auswertungen sind an entsprechenden, leicht zu findenden Stellen, auf dem Arbeitsgruppenserver *Element* abgelegt. Die Fluenzen sämtlicher Bestrahlungen sind in  $\text{cm}^{-2}$  angegeben. Die Nomenklatur entspricht der während des laufenden Projekts gebräuchlichen. Sämtliche Proben sind entsprechend beschriftet, die rohen Messdaten danach benannt.

### C.1 LiF

#### C.1.1 Magnex-Gradientenmagnet, 3.8 T

Unbestrahlt:

Kristall Januar 2010

Kristall 2012, 2000 s  $T_1$

Au:  $10^{11}$ ,  $3 \cdot 10^{11}$ ,  $4 \cdot 10^{11}$ ,  $6 \cdot 10^{11}$ ,  $10^{12}$ ,  $5 \cdot 10^{12}$

Ni (8.6 MeV):  $3 \cdot 10^9$ ,  $10^{10}$ ,  $10^{11}$ ,  $3 \cdot 10^{11}$ ,  $10^{12}$ ,  $10^{13}$ ,  $10^{13}$  4mm Probe

Ni (11.4 MeV):  $10^{13}$

C:  $2.5 \cdot 10^{13}$ ,  $10^{11}$  optimal justiert

Elektronen (10 MeV): 1 MGy Probe Pb  $3 \cdot 10^{10}$  diverse Kantenlängen

SIS 2011  $3 \cdot 10^{11}$  Bi: *hinten, stopper, vorne*

Proben von Beatrice Schuster, weiter verwendet. Bei den SIS Bestrahlungen handelte es sich jeweils um mehrere gestapelte Proben.

SIS 2008 Xe März: *mitte, oben, Primärkristall (mehrere Splitter), Referenz*

SIS Au März 2009: *4v (4 Kristall von Vorne), 3v, Referenz, 2v*, 10 - 15  $\mu\text{m}$  Flanke von mir an dieser (2v) Probe gemessen

SIS Xe August 2008: *1h (1 Kristall von Hinten), 2h, 3h ref hinten, SIS oben, rechts, links*

Ta:  $5 \cdot 10^8$ ,  $10^9$ ,  $10^{10}$

#### Temperraturabhängig

Pb  $10^{11}$ : 300K, 350K, 400K, Messung bei RT nach 450K

## Ortsaufgelöstes Field-Cycling

Insgesamt FC Messreihen an 8 verschiedenen Proben, alles LiF:

$3 \cdot 10^{10}$  Pb: 6.3, 3.8, 1, 0.5, 0.12, 0.015 T

Zusätzliche Punkte im bestrahlten Bereich: 5.8, 3.8, 1.36, 0.5, 5, 6.3, 2, 3 und 2.5 T

$10^{13}$  Ni 11.1 MeV/u, 6.3, 3.8, 3, 2, 1, 0.5, 0.25, 0.125 T

$10^{13}$  Ni 8.6 MeV/u, 6.3, 5, 3.8, 3, 2, 1.5, 1, 0.75, 0.5, 0.375, 0.25, 0.18, 0.125, 0.1, 0.07, 0.05, 0.0375, 0.025, 0.02, und 0.015 T

$10^{10}$  Ni 8.6 MeV/u, 6.3, 5, 3.8, 3, 2, 0.25 T

Zusätzliche Punkte im bestrahlten Bereich: 6.3, 5, 3.8, 3, 2 T

$5 \cdot 10^{12}$  Au, 6.3, 5, 3.8, 2, 1.5, 1, 0.75, 0.5, 0.125, 0.07, 0.0375, 0.025 T

SIS 2008  $3 \cdot 10^{11}$  Xe Kristall *unten*, 6.3, 3.8, 3, 2, 1, 0.75, 0.5, 0.375, 0.25, 0.125, 0.1, 0.07, 0.05, 0.0375 und 0.25 T

Hier alles unterhalb 100  $\mu\text{m}$ , dem Wert bei dem  $T_1$  bei 3.8 T 10 s unterschreitet, abgeschnitten

Unbestrahlter LiF Kristall, 6.3, 5, 3.8, 3, 2, 1, 0.75, 0.5, 0.25, 0.18, 0.125, 0.07, 0.05, 0.0375, 0.025, 0.02, und 0.015 T

Zweiter unbestrahlter LiF Kristall, 6.3, 3.8 T (11.2011)

$10^{11}$  C direkt bestrahlter Bereich: 6.3, 5, 3.8 und 3 T, zweiter Anlauf 2014: 6.3 T - 37.5 mT

$10^{11}$  C Gesamt 6.3, 5, 3.8, 3, 2 T

SIS 2011 Bi *hinten*, 6.3, 5 3.8, 3, 2, 1.5, 1, 0.75 T, jeweils 1 Intervall als Ergänzung zu FC2 Daten

## C.1.2 Elektronisches Field-Cycling

$2 \cdot 10^{12}$  Au  $^7\text{Li}$

$3 \cdot 10^{11}$  Bi SIS 2011 stopper, SIS 2011 hinten + Datenpunkte gemessen mit dem ortsaufgelösten mechanischen Field-Cycling Spektrometer

$10^{13}$  Ni 11.1 MeV/u

$6 \cdot 10^{11}$  Au

$3 \cdot 10^{11}$  Au

Elektronen 1 MGy + 8 Punkte in Cryomagneten

$2.5 \cdot 10^{13}$  C:  $^7\text{Li} + ^{19}\text{F}$

$2 \cdot 10^{12}$  Pb:  $^7\text{Li} + ^{19}\text{F}$

$3 \cdot 10^{11}$  Xe SIS 2008, Splitter von *Stopper*:  $^7\text{Li}$  und  $^{19}\text{F}$

$3 \cdot 10^{11}$  Xe SIS 2008, *Mitte* (FC2): Temperaturabhängig: 300, 310, 320, 330, 340 K

$3 \cdot 10^{11}$  Xe SIS 2008, *Mitte* (FC1)

## C.1.3 $T_2$ Messungen

LiF:

$3 \cdot 10^{11}$  Bi SIS 2011 stopper, omFC

$2 \cdot 10^{12}$  Au,  $2 \cdot 10^{12}$  Pb,  $3 \cdot 10^{11}$  Xe SIS,  $3 \cdot 10^{11}$  Bi SIS 2011, Lena

$\text{F}_2$  Linie:

$2 \cdot 10^{12}$  Au

## C.1.4 Spektroskopie $^{19}\text{F}$

Drift des Magnetfeldes in den Kryomagneten der Spektrometer *Magnex* (8.35 T) und *Lena* (7.04 T). Beide waren mit einer Vorrichtung zum Ausgleich der Magnetfelddrift während Messungen

ausgestattet.

$3 \cdot 10^{11}$  Bi SIS 2011, Splitter vom *stopper*: Spektren AG-Buntkowsky

### **Tecmag**

Unbestrahlt

$2 \cdot 10^{12}$  Pb diverse + T<sub>1</sub> (auch von F<sub>2</sub> Linie)

$2 \cdot 10^{12}$  Au + T<sub>1</sub> + Splitter

Bi SIS 2011 + T<sub>1</sub>, Splitter vom *stopper*

$3 \cdot 10^{11}$  Xe SIS 2008 + T<sub>1</sub>, Splitter vom Stopper

### **Lena**

$10^{11}$  Au, Probe zuvor bis auf 620 K erhitzt

$2.5 \cdot 10^{13}$  C + T<sub>1</sub>

$6 \cdot 10^{11}$  Au + T<sub>1</sub>

$3 \cdot 10^{11}$  Au

$10^{11}$  Pb, Probe zuvor bis auf 450 K erhitzt

$10^{12}$  Pb

$10^{13}$  Ni 8.6 MeV (4 mm Probe)

$10^{12}$  Ni 8.6 MeV

Elektronen 1 MGy

### **Birgit**

$5 \cdot 10^{12}$  Au Splitter

$2 \cdot 10^{12}$  Au Splitter, annealed

Unbestrahlter Kristall 2012

## **C.1.5 Spektroskopie $^7\text{Li}$**

### **Tecmag**

$2 \cdot 10^{12}$  Pb

### **Birgit**

Li dispersion

$6 \cdot 10^{11}$  Au, zuvor erhitzt bis auf 340°C

## **C.1.6 Annealing Experimente**

### **Magnexgrad**

$10^{11}$  Au bis 460°C

$4 \cdot 10^{11}$  Au Probe A bis 480°C

$4 \cdot 10^{11}$  Au Probe B

$6 \cdot 10^{11}$  Au bis 640°C

$10^{12}$  Au bis 480°C

$2.5 \cdot 10^{13}$  C bis 640°C

**Lena**

$2 \cdot 10^{12}$  Au bis 524°C (jeweils  $T_1$ ,  $^{19}\text{F}$  und  $^7\text{Li}$  Spektrum)

### **C.1.7 Optische Spektroskopie**

Ni 8.6 MeV Serie

Elektronen 1 MGy,  $6 \cdot 10^{11}$  Au zuvor erhitzt auf 733 K,  $6 \cdot 10^{11}$  Au

### **C.1.8 EPR**

S. Orth:

$6 \cdot 10^{11}$  Au LiF Annealing Serie (Alice und Bob)

$5 \cdot 10^{12}$  Au

K-C. Meyer:

$1 \cdot 10^{12}$  U LiF Annealing Serie

$2 \cdot 10^{12}$  Au LiF Annealing Serie

P. Pip:

$3 \cdot 10^{11}$  Xe SIS 2008, Annealing Serie bis 673 K

Elektronen 1 MGy, Annealing Serie bis 773 K

$2 \cdot 10^{12}$  Au V2, Annealing Serie bis 773 K

### **C.1.9 SAXS LiF**

unbestrahlt

$2 \cdot 10^{12}$  Xe 130

$2.5 \cdot 10^{13}$  C

$10^{13}$  Ni 8.6 MeV

Elektronen 1 MGy

$6 \cdot 10^{11}$  Au,  $5 \cdot 10^{12}$  Au

$2 \cdot 10^{12}$  Pb

SIS 2011 *hinten*

## **C.2 Andere Kristalle**

### **C.2.1 Ortsaufgelöste Messungen**

**BaF<sub>2</sub>:**

unbestrahlt

Sm:  $3 \cdot 10^{11}$ ,  $10^{12}$ ,  $3 \cdot 10^{12}$

U:  $10^{11}$ ,  $3 \cdot 10^{11}$

**MgF<sub>2</sub>:**

unbestrahlt

Sm:  $10^{11}$ ,  $3 \cdot 10^{11}$ ,  $10^{12}$   
U:  $3 \cdot 10^{10}$ ,  $10^{11}$ ,  $3 \cdot 10^{11}$ ,  $10^{12}$

**CaF<sub>2</sub>**: Sm:  $10^{11}$ ,  $3 \cdot 10^{11}$ ,  $10^{12}$ ,  $3 \cdot 10^{12}$   
Pb:  $10^{12}$

**LaF<sub>3</sub>**:  
unbestrahlt

### C.2.2 Annealing Experimente

Magnexgrad:  
BaF<sub>2</sub>:  $10^{11}$  U 100°C  
MgF<sub>2</sub>:  $10^{11}$  U 100°C

### C.2.3 Spektren Lena

BaF<sub>2</sub>:  $3 \cdot 10^{12}$  Sm  
CaF<sub>2</sub>:  $3 \cdot 10^{12}$  Sm  
MgF<sub>2</sub>:  $10^{12}$  Sm

## Anhang D

# Lebenslauf

**Geboren am:** 24.03.1983

**Geburtsort:** Erbach im Odenwald

**Werdegang:**

1989 - 1993: Stadtschule Michelstadt (Grundschule)  
1993 - 1999: Theodor-Litt-Schule in Michelstadt (damals Haupt- und Realschule mit Förderstufe)  
1999: Realschulabschluß  
1999 - 2002: Oberstufe des Gymnasiums Michelstadt  
2002: Abitur  
2002 - 2003: Zivildienst im Kreis Alten- und Pflegeheim in Erbach  
2003 - 2009: Studium der Physik an der TU Darmstadt  
2006: Bachelor Thesis in der AG Enders:  
*Entwicklung eines kompakten Ablenkmagneten für einen 100 keV Elektronenstrahl*  
2007: Abschluß Bachelor of Science  
2007: Miniforschung (Field-Cycling NMR) in der AG Fujara  
Hiwi Tätigkeit in der IANUS Gruppe mit Schwerpunkt Gasultrazentrifugen  
2008 - 2009: Masterthesis in der AG Fujara:  
*Aufbau und Test eines orts aufgelösten, mechanischen Feldzyklus NMR Spektrometers*  
2008 - 2014: Betreuer im Physikalischen Grundpraktikum, 2011-2014 Abteilungsleiter E-Lehre  
2009: Abschluß Master of Science  
2009 - 2014: Tätigkeit als Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der TU-Darmstadt  
2014 - 2017: Teilhaber, Produktentwicklung und Marketing Sardis Verlag, Bad König  
ab 2017: Selbständig, Erstellung und Vertrieb von Landkarten, [www.tabulae-geographicae.de](http://www.tabulae-geographicae.de)